



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EN
LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE
RESIDUOS DE APARATOS
ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

Aurora Soler Guillén



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

Estudio cinético y formación de contaminantes

TESIS DOCTORAL

presentada por

Aurora Soler Guillén

para aspirar al grado de Doctora en Ingeniería Química

Directores de Tesis: Juan Antonio Conesa Ferrer y Nuria Ortuño García

Alicante, noviembre de 2018

D. JUAN A. CONESA FERRER, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, y Dña. NURIA ORTUÑO GARCÍA, Investigadora doctora del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante

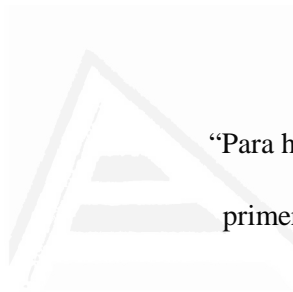
CERTIFICAMOS:

Que Dña. AURORA SOLER GUILLÉN, Ingeniera Química, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título “REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS” constituye su memoria para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química, reuniendo a nuestro juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente certificado en Alicante, a 5 de octubre de 2018.

Fdo: Juan A. Conesa Ferrer

Fdo: Nuria Ortuño García



“Para hacer las cosas bien es necesario:
primero, el amor; segundo, la técnica”

Antonio Gaudí

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar estas líneas dando las gracias a mis directores de Tesis, Juan A. Conesa Ferrer y Nuria Ortuño García, porque sin vuestra confianza, apoyo y dedicación no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

A todos los miembros del Instituto de Ingeniería de los Procesos Químicos y del Departamento de Ingeniería Química, ya que me habéis prestado vuestra ayuda siempre que la he necesitado.

A todas aquellas personas que han colaborado en hacer mucho más sencilla esta investigación. Agradecer al personal de los SSTTI su paciencia infinita conmigo y mis muestras; y a Estefanía Iniesta, Pilar Cayuela, Ana Hernández, Manolo Rodríguez, Manolo Asensio y José García vuestra disponibilidad inmediata para todo lo que he podido necesitar.

A mis compañeros de la sala VIP, Natalia, Juan, Ana, Alba, María Ángeles, Juan Diego, Daniel y Alejandro, que me han aguantado día tras día durante todo este tiempo.

A mi amiga, mi cómplice, mi compañera de batalla, mi mano derecha durante todo este tiempo. Mil gracias María por compartir conmigo esta experiencia, tus palabras de ánimo y tus consejos, pero principalmente por llegar a mi vida para quedarte.

A la nueva promesa, Gerard, mi compañero de carrera y amigo, desearte lo mejor en esta nueva andadura, pero sobre todo disfruta al máximo porque el tiempo pasa demasiado deprisa.

A María José, Eva, Alba, Marta, Alejandra, Cristina y Chris, amigas que siempre están ahí. Gracias por vuestra amistad, cariño y apoyo. No podría tener mejores amigas.

A Mariano, mi confidente, mi cobijo, mi balanza, mi norte... Gracias por tu apoyo incondicional, tu comprensión y tus consejos, pero sobre todo mil gracias por acompañarme en esta etapa tan importante de mi vida.

A mi hermano, por quererme indudablemente tal como soy. No sé qué haría yo sin esos abrazos, que me dejan casi sin respiración.

Por último, quisiera hacer mención especial a mis padres porque sin vosotros nada de esto hubiera sido posible. Todo lo que soy os lo debo a vosotros sin duda alguna. Gracias por vuestro esfuerzo, dedicación, paciencia infinita, mimos y confianza plena en mí. Os estaré eternamente agradecida.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



ÍNDICES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	25
PRESENTACIÓN	31
1. INTRODUCCIÓN.....	39
1.1. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).....	39
1.1.1. Definición	39
1.1.2. Composición y materiales peligrosos de los RAEE	40
1.2. Generación de RAEE.....	42
1.3. Legislación aplicable	43
1.4. Gestión de los RAEE.....	45
1.4.1. Descontaminación.....	45
1.4.2. Desmontaje	46
1.4.3. Valorización de residuos.....	46
1.4.3.1. Incineración.....	47
1.4.3.2. Pirólisis y Gasificación	50
1.4.4. Disposición en vertedero.....	51
1.5. Placas de circuito impreso	52
1.5.1. Retardantes de llama bromados (BFRs)	53
1.5.1.1. Tetrabromobisfenol A (TBBPA).....	54
1.6. Cables eléctricos	55
1.7. Formación de contaminantes en procesos térmicos	57
1.7.1. Residuos sólidos o cenizas.....	57
1.7.2. Residuos acuosos	57
1.7.3. Emisiones a la atmósfera	58
1.7.3.1. Partículas sólidas	58
1.7.3.2. Gases ácidos	59
1.7.3.3. Metales pesados.....	59
1.7.3.4. Productos de combustión incompleta.....	59
1.8. Compuestos formados a altas temperaturas.....	60

1.9. Compuestos formados a bajas temperaturas.....	63
1.9.1. Policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)...	64
1.9.1.1. Vías de formación en procesos de combustión.....	65
1.9.2. Toxicidad de PCDD/Fs	67
1.9.2.1. Factores de toxicidad.....	67
2. METODOLOGÍA	71
2.1. Materiales.....	71
2.1.1. Pellets de madera	71
2.1.2. Placas de circuito impreso	71
2.1.3. Cables eléctricos	72
2.1.4. Mezclas de biomasa y RAEE.....	73
2.1.5. Mezcla de carbón activo y CuCl ₂ (cenizas modelo)	73
2.1.6. Mezcla de cenizas modelo y compuestos inhibidores	74
2.2. Caracterización de las muestras	74
2.2.1. Análisis elemental.....	74
2.2.2. Determinación de humedad	75
2.2.3. Determinación de materia volátil y cenizas	75
2.2.4. Análisis químico elemental mediante Fluorescencia de Rayos X	75
2.2.5. Análisis de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica.....	75
2.2.6. Determinación del poder calorífico	76
2.3. Equipos.....	76
2.3.1. Termobalanza.....	76
2.3.2. Reactores de alta presión y temperatura	77
2.3.3. Reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno	78
2.3.4. Reactor horizontal de laboratorio (AOX)	80
2.4. Métodos experimentales	82
2.4.1. Experimentos de termogravimetría.....	82
2.4.2. Experimentos de alta presión y temperatura	83
2.4.2.1. Experimentos de desbromación.....	83
2.4.2.2. Experimentos de descloración	84
2.4.3. Experimentos en reactores de laboratorio.....	84

2.4.3.1. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno.....	86
2.4.3.2. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio (AOX)	87
2.5. Métodos analíticos empleados.....	88
2.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	88
2.5.1.1. Determinación de parámetros cinéticos.....	89
2.5.2. Termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS)	92
2.5.3. Análisis de gases y volátiles recogidos en bolsas Tedlar®	93
2.5.3.1. Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).....	93
2.5.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)	95
2.5.4. Análisis de compuestos semivolátiles recogidos en resina.....	97
2.5.4.1. Adición de patrón interno.....	97
2.5.4.2. Extracción sólido-líquido	97
2.5.4.3. Concentración en rotavapor y con corriente de N ₂	99
2.5.4.4. Adición de patrón de recuperación.....	99
2.5.4.5. Cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas.....	99
2.5.4.6. Análisis de PAHs y otros compuestos semivolátiles.....	101
2.5.4.7. Análisis de ClBzs, ClPhs y BrPhs	104
2.5.5. Análisis de PCDD/Fs recogidos en resina	105
2.5.5.1. Adición de patrón interno.....	105
2.5.5.2. Extracción sólido-líquido	105
2.5.5.3. Concentración en rotavapor.....	105
2.5.5.4. Limpieza ácido-base.....	106
2.5.5.5. Filtración	106
2.5.5.6. Concentración en rotavapor y filtración	107
2.5.5.7. Purificación del extracto (Power-Prep)	107
2.5.5.8. Concentración en rotavapor y con corriente de N ₂	108
2.5.5.9. Adición de patrón de recuperación.....	108

2.5.5.10. Análisis por HRGC-HRMS.....	108
3. RESULTADOS	115
3.1. Estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).....	115
3.2. Evaluación de la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos.....	121
3.3. Estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados.....	128
4. TRABAJOS.....	133
ARTÍCULO I.....	135
ARTÍCULO II.....	139
ARTÍCULO III.....	143
ARTÍCULO IV	147
ARTÍCULO V.....	151
5. CONCLUSIONES.....	157
5.1. Estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).....	157
5.2. Evaluación de la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos.....	159
5.3. Estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados.....	161
BIBLIOGRAFÍA	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Evolución de la generación mundial de RAEE en la última década	42
Figura 1-2. Plantas incineradoras con recuperación de energía operativas en Europa en 2014	48
Figura 1-3. Estructura química del TBBPA	54
Figura 1-4. Estructura de los 16 PAHs considerados prioritarios por la US EPA ...	61
Figura 1-5. Estructura general de los ClBzs (a), ClPhs (b) y BrPhs (c)	63
Figura 1-6. Estructura química de las PCDDs (a) y PCDFs (b)	64
Figura 2-1. Pellets utilizados en esta investigación	71
Figura 2-2. Placas de circuito impreso originales y trituradas	71
Figura 2-3. Estructura y composición de los cables eléctricos utilizados	72
Figura 2-4. Datos técnicos del reactor FCF-1	77
Figura 2-5. Datos técnicos del reactor RS1000-SMH	78
Figura 2-6. Esquema del reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno	79
Figura 2-7. Esquema del reactor horizontal de laboratorio	81
Figura 2-8. Esquema de funcionamiento del GC-TCD Agilent 7820A	94
Figura 2-9. Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS)	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Materiales contenidos (% en peso) en los aparatos eléctricos y electrónicos	40
Tabla 1-2. Generación y reciclado de RAEE por continentes en 2016	43
Tabla 1-3. Valores límites de emisiones en plantas incineradoras	49
Tabla 1-4. Factores de equivalencia tóxica para los 16 PAHs prioritarios	63
Tabla 1-5. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs	68
Tabla 2-1. Condiciones de análisis de gases mediante GC-TCD	95
Tabla 2-2. Condiciones del análisis de gases mediante GC-FID	96
Tabla 2-3. Condiciones de extracción de semivolátiles en el equipo ASE® 100	98
Tabla 2-4. Condiciones del análisis de PAHs y otros semivolátiles mediante HRGC-MS	101
Tabla 2-5. Condiciones del análisis de BrPhs mediante HRGC-MS	104
Tabla 2-6. Condiciones de extracción de PCDD/Fs en el extractor ASE® 100	105
Tabla 2-7. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC HRMS	109

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

AEE	Aparatos eléctricos y electrónicos
AOX	Haluros orgánicos adsorbibles
AS+	Alta seguridad
BFR	Retardante de llama bromado
BrPh	Bromofenol
CFC	Clorofluorocarbono
ClBz	Clorobenceno
ClPh	Clorofenol
DTG	Termogravimetría diferencial
EPR	Etileno-propileno
FID	Detector de ionización de llama
FR	Factor de respuesta
GC	Cromatografía de gases
GNS	Gas natural sintético
GPS	Sistema de posicionamiento global
HBCD	Hexabromociclododecano
HpCDD	Heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
HpCDF	Heptaclorodibenzofurano
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
HxCDD	Hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
HxCDF	Hexaclorodibenzofurano

MS	Espectrometría de masas
NIST	Instituto Nacional de Normas y Tecnología
OCDD	Octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
OCDF	Octaclorodibenzofurano
PAC	Compuesto aromáticos policíclico
PAH	Hidrocarburo aromáticos policíclico
PBB	Polibromobifenilo
PBDE	Polibromodifenil éter
PCB	Policlorobifenilo
PCDD	Policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
PCDF	Policlorodibenzofurano
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PE	Polietileno
PeCDD	Pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
PeCDF	Pentaclorodibenzofurano
PI	Patrón interno deuterado
PVC	Policloruro de vinilo
RAEE	Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos
RR	Respuesta relativa
RSD	Desviación estándar relativa
SIR	Registro selectivo de iones
TBBPA	Tetrabromobisfenol A
TCD	Detector de conductividad térmica

TCDD	Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
TCDF	Tetraclorodibenzofurano
TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Equivalente tóxico
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis termogravimétrico
TG-MS	Termogravimetría acoplada a espectrometría de masas
UE	Unión Europea
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
WHO	Organización mundial de la salud
XLPE	Polietileno reticulado



RESUMEN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

En los últimos años se ha multiplicado notablemente la presencia de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) en nuestros hogares y oficinas, ya que proporcionan mayor comodidad, salud y seguridad a nuestra sociedad, y además facilitan la adquisición, transmisión e intercambio de información.

Debido a las grandes innovaciones tecnológicas y el consumo irresponsable de la sociedad, estos aparatos quedan obsoletos en muy poco tiempo siendo rápidamente sustituidos por equipos nuevos y convirtiéndose así en una creciente fuente de residuos.

En 2016 se generaron 44.7 millones de toneladas métricas de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) en el mundo¹, aproximadamente 3.3 toneladas métricas más que en 2014. Estos datos reflejan la tendencia al alza que se mantendrá en los próximos años según los expertos, que prevén que la cantidad de RAEE aumente hasta 52.2 millones de toneladas métricas para 2021¹.

La variedad de materiales que los componen, junto con la peligrosidad de algunos de sus componentes ha llevado a la necesidad de dictar normas específicas que aseguren una adecuada gestión de los RAEE, garantizando así la protección del medioambiente y la salud humana. Así pues, la última Directiva de RAEE² pretende promover el reciclaje, la reutilización y la recuperación de estos residuos para reducir su contaminación.

Sin embargo, solamente el 20 % de los RAEE son reciclados¹, es decir, el 80 % son eliminados mediante incineración o por disposición en vertederos, tratamientos que no implican procesos de descontaminación ni de recuperación de materias primas y que pueden suponer importantes riesgos medioambientales.

La incineración de residuos es considerada una importante fuente de emisión de contaminantes sumamente tóxicos como policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)³, mientras que la disposición en vertederos

puede producir la contaminación del suelo y las aguas subterráneas por el lixiviado⁴ y por evaporación de sustancias peligrosas⁵.

Por tanto, es necesario el desarrollo de tecnologías para la valorización de residuos, eficientes, económicas y respetuosas con el medioambiente, que potencien la recuperación de materiales y/o el aprovechamiento energético.

Esta Tesis Doctoral presenta, por un lado, el estudio relacionado con la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y RAEE, centrándose en la cinética de descomposición y la formación de contaminantes derivados de este proceso y, por otro lado, diversos estudios de alternativas viables para reducir la formación de contaminantes en los tratamientos térmicos de residuos.

En primer lugar, se presenta el **estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y RAEE**. Concretamente, serrín natural seco, cable eléctrico libre de halógenos y placas de circuito impreso se seleccionan como materiales de estudio.

En una primera fase se preparan cuatro muestras: dos mezclas de serrín y cable (20 y 50 % en peso de cable libre de halógenos) y dos mezclas de serrín y placas de circuito (20 y 50 % en peso de placas de circuito impreso). Se realiza, a continuación, el análisis termogravimétrico de cada uno de los materiales de partida y las mezclas preparadas en atmósfera inerte (nitrógeno) y dos atmósferas oxidantes ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 9:1 y $\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1), empleando diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min). En base a los resultados, se proponen tres modelos cinéticos para la descomposición de cada material, uno para cada atmósfera empleada, y a continuación se simula la descomposición térmica de las mezclas para comprobar si existe interacción entre los materiales en presencia de oxígeno. Los resultados de este estudio se muestran en el Artículo I.

En una segunda fase se analizan los contaminantes derivados de los procesos de pirólisis y combustión de dos de las anteriores mezclas (20 % en peso de cable libre de halógenos y 20 % en peso de placas de circuito impreso). Para ello, se llevan a cabo experimentos en un reactor horizontal a escala de laboratorio a 850 °C, empleando dos

atmósferas diferentes (nitrógeno y aire sintético). Con el fin de estudiar los contaminantes formados en condiciones de combustión incompleta, los experimentos de combustión se llevan a cabo en condiciones de oxígeno sub-estequiométrico. En este estudio se analizan los siguientes compuestos: óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), clorobenzenos (ClBzs), clorofenoles (ClPhs), bromofenoles (BrPhs), policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs). Los resultados de este estudio se recogen en el Artículo II.

En segundo lugar, se expone el **estudio relacionado con la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos**. En este estudio se emplean placas de circuito impreso FR-4 y cables eléctricos de policloruro de vinilo (PVC) como materiales de estudio.

En una primera fase se lleva a cabo el pretratamiento con agua subcrítica de las placas de circuito impreso a tres temperaturas diferentes (225 °C, 250 °C y 275 °C) en un reactor de alta presión a escala de laboratorio. Con el objetivo de evaluar la eficacia del proceso, se analiza el contenido en bromo de los residuos obtenidos después de tres horas de pretratamiento. A continuación, se estudia mediante termogravimetría la descomposición térmica de las placas de circuito impreso, antes y después del pretratamiento. Para ello se realizan experimentos en atmósfera inerte (nitrógeno) y atmósfera oxidante (N₂:O₂ 4:1) en una termobalanza a diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min). Por último, se analiza la formación de contaminantes en el proceso de pirólisis de las placas de circuito impreso, antes y después del pretratamiento, mediante la realización de experimentos en atmósfera inerte a 850 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio. En este estudio se analizan los siguientes compuestos: Br₂, HBr, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos orgánicos bromados y bromofenoles (BrPhs). Los resultados de este estudio están recopilados en el Artículo III.

En una segunda fase, se efectúa el pretratamiento con agua subcrítica del cable eléctrico de PVC a tres temperaturas (200 °C, 250 °C y 300 °C) en un reactor de alta

presión a escala de laboratorio durante tres horas. Para determinar el tiempo óptimo de pretratamiento y evaluar la eficacia del mismo, se recogen diferentes muestras líquidas durante el ensayo y se analiza el contenido en cloro de las mismas por cromatografía iónica. Una vez finalizado el ensayo, también se analiza el contenido en cloro de los residuos pretratados. Seguidamente, se realizan experimentos de termogravimetría de los residuos desclorados y del cable original en atmósfera inerte (nitrógeno) y en atmósfera oxidante ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1) a tres velocidades de calefacción distintas (5, 10 y 20 °C/min). Por último, se procede a analizar los contaminantes derivados del proceso de pirólisis del cable, antes y después del pretratamiento. Al igual que lo descrito para las placas de circuito impreso, se llevan a cabo experimentos en un reactor horizontal a escala de laboratorio a 850 °C, empleando una atmósfera inerte (nitrógeno). En este estudio se analizan los siguientes compuestos: Cl_2 , HCl, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), clorobenzenos (ClBzs) y clorofenoles (ClPhs). Los resultados de esta investigación se recogen en el Artículo IV.

Por último, se presenta el **estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de PCDD/Fs en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados**. En primer lugar, se prepara una mezcla de carbón activo y cloruro de cobre (II) dihidratado, que simula la composición de las cenizas volantes de una incineradora, donde existe carbón y materiales halogenados. Con el fin de estudiar el efecto inhibidor de los compuestos sulfurados y nitrogenados sobre la reactividad del material carbonoso, la mezcla se impregna con ácido sulfámico, tiourea y tiosulfato de amonio y a continuación, se realizan experimentos termogravimétricos de las diferentes muestras en atmósfera oxidante ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1) a tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min). Adicionalmente, con el objetivo de obtener mayor información sobre el mecanismo de descomposición, se realizan experimentos de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS). En base a los resultados obtenidos, se propone un modelo cinético para la descomposición térmica de cada una de las muestras. Los resultados obtenidos se encuentran descritos en el Artículo V.



PRESENTACIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



PRESENTACIÓN

El trabajo de investigación, cuyos resultados se presentan en esta Tesis Doctoral, se ha realizado en el Grupo de Investigación “Residuos, Energía, Medio Ambiente y Nanotecnología (REMAN)” del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, en el marco de los proyectos CTQ2016-76608-R “Control de la formación de contaminantes orgánicos halogenados en el tratamiento térmico de residuos por medio de pretratamientos e inhibición” y CTQ2013-41006-R “Tratamiento térmico de residuos voluminosos y electrónicos: caracterización y formación/destrucción de dioxinas, PCBs y otros contaminantes”.

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral consiste en la evaluación de diversos tratamientos realizados a diferentes residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) previamente a su descomposición térmica, realizándose tanto estudios termogravimétricos como análisis de los contaminantes generados durante dicha descomposición.

Los objetivos concretos de esta Tesis Doctoral son:

- 1. Estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), que comprende:**
 - 1.1. Obtención de modelos cinéticos de la descomposición térmica en atmósfera inerte y atmósferas oxidantes.
 - 1.2. Análisis de la emisión de contaminantes generados en los procesos de pirólisis y combustión incompleta a escala de laboratorio.
- 2. Evaluación de la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos, que comprende:**
 - 2.1. Determinación de la eficacia de los procesos de deshalogenación.
 - 2.2. Estudio termogravimétrico de los materiales, antes y después del proceso de deshalogenación.

2.3. Análisis de las emisiones generadas en la pirólisis de los materiales, antes y después del proceso de deshalogenación.

3. Estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados, que comprende:

3.1. Estudio del efecto inhibidor de diferentes compuestos sulfurados y nitrogenados sobre la reactividad de una muestra de cenizas volantes sintéticas en termobalanza.

3.2. Obtención de modelos cinéticos que permitan simular el proceso de degradación térmica de las cenizas volantes sintéticas en presencia de diferentes inhibidores en condiciones oxidantes.

3.3. Análisis de las especies químicas generadas en la descomposición térmica de estas cenizas volantes sintéticas en presencia de diferentes compuestos inhibidores.

Para ello se han seleccionado los siguientes materiales de estudio:

- Pellets elaborados a partir de serrín natural seco, sin ningún aditivo. Los pellets se han convertido en la alternativa más ecológica a la hora de generar energía térmica.
- Placas de circuito impreso FR-4, que consisten en un material de fibra de vidrio impregnado con una resina epóxica resistente a las llamas, dado que contiene tetrabromobisfenol A (TBPPA) como retardante de llama. Las placas de circuito impreso forman parte de un gran número de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) y se estima que constituyen aproximadamente el 6 % del peso total de RAEE, siendo uno de los más complejos en cuanto a su reciclado o valorización debido a su composición.
- Cable eléctrico libre de halógenos, constituido por una cubierta de poliolefina termoplástica, un aislante de caucho de silicona y un conductor de cobre. Este tipo de cables apareció en el mercado con el propósito de reducir los riesgos en caso

de incendio. En la actualidad son obligatorios en los edificios de nueva construcción y locales de pública concurrencia⁶.

- Cable eléctrico de policloruro de vinilo (PVC), constituido por una cubierta de dicho material, un aislante de polietileno (PE) reticulado y un conductor de cobre. Este tipo de cables ha sido utilizado en una amplia variedad de aplicaciones debido a su versatilidad, resistencia a la temperatura y bajo coste.
- Mezcla de carbón y cloruro de cobre (II) dihidratado. Esta mezcla simula las cenizas volantes de una incineradora a partir de las cuales podrían formarse las PCDD/Fs en los procesos de combustión.
- Compuestos inhibidores (tiourea, tiosulfato de amonio y ácido sulfámico). Los compuestos que contienen azufre y nitrógeno resultan ser los compuestos químicos supresores más eficientes de la formación de compuestos halogenados.

En cuanto a la estructura de la presente Tesis Doctoral, se inicia con una *Introducción* en la que se plantea la problemática ambiental de los RAEE, abarcando su generación, la legislación vigente, la gestión de este tipo de residuos y los riesgos ambientales asociados a su aprovechamiento o eliminación. También se exponen los tratamientos térmicos de residuos, tanto pirólisis como combustión, así como los contaminantes derivados de estos procesos térmicos, haciendo hincapié en la formación de PCDD/Fs, ya que se trata de compuestos de gran interés debido a su elevada toxicidad y problemática medioambiental.

A continuación, se presenta la *Metodología* empleada, donde se describen los distintos materiales utilizados para la realización de los experimentos, así como los equipos y los métodos experimentales empleados en el laboratorio. Además, se detallan las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los distintos compuestos analizados. Por último, se explican los conceptos básicos del modelado de la cinética de la degradación térmica de materiales, así como la determinación de los parámetros cinéticos.

A continuación, se muestra un resumen de los principales *Resultados* obtenidos y los *Trabajos publicados* que componen la presente Tesis Doctoral.

Finalmente, se exponen las *Conclusiones* más relevantes derivadas de esta investigación.

Esta Tesis Doctoral se presenta como compendio de publicaciones. Se enumeran a continuación los artículos utilizados para su elaboración.

Artículo I

CONESA, J.A.; **SOLER, A.** Decomposition kinetics of materials combining biomass and electronic waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, volume 128, pages 225-233.

Artículo II

SOLER, A.; CONESA, J.A.; IÑIGUEZ M.E.; ORTUÑO, N. Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of materials combining biomass and e-waste. *Science of The Total Environment*, 2018, volumes 622–623, pages 1258-1264.

Artículo III

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Emissions of brominated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of E-waste debrominated in subcritical water. *Chemosphere*, 2017, volume 186, pages 167-176.

Artículo IV:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Application of subcritical water to dechlorinate polyvinyl chloride electric wires. *Energies*, 2018, volume 11, page 2612.

Artículo V:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Inhibiting fly ash reactivity by adding N- and S- containing compounds. *Chemosphere*, 2018, volume 211, pages 294-301.

Además de las publicaciones realizadas para la elaboración de esta Tesis Doctoral, la autora ha colaborado en otra investigación que ha dado lugar a la publicación del siguiente artículo:

IÑIGUEZ, M.E.; CONESA, J.A.; **SOLER, A.** Effect of marine ambient in the production of pollutants from the pyrolysis and combustion of a mixture of plastic materials. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, volume 130, pages 249-257.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)

1.1.1. Definición

El término RAEE es el acrónimo de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. Según lo establecido en el Real Decreto 110/2015⁷, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, se entiende por RAEE todos los aparatos eléctricos y electrónicos que pasan a ser residuos, procedentes tanto de hogares particulares como de usos profesionales, de acuerdo con la definición que consta en el artículo 3.a de la Ley 22/2011⁸, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Por consiguiente, este término comprende todos aquellos componentes, subconjuntos y consumibles que forman parte del producto en el momento que se desecha.

El desglose de los RAEE se puede realizar en siete categorías⁷:

1. **Aparatos de intercambio de temperatura:** Frigoríficos, congeladores, aparatos de aire acondicionado, bombas de calor, radiadores de aceite, etc.
2. **Monitores y pantallas:** Pantallas, televisores, marcos digitales para fotos con tecnología LCD, monitores de ordenadores personales, pantallas LED, etc.
3. **Grandes aparatos:** Lavadoras, secadoras, lavavajillas, cocinas y hornos eléctricos, equipos de música, etc.
4. **Pequeños equipos:** Aspiradoras, máquinas de coser, planchas, tostadoras, cafeteras, maquinillas de afeitar eléctricas, secadores de pelo, cepillos dentales eléctricos, aparatos de radio, juguetes eléctricos y electrónicos, etc.
5. **Equipos de informática y telecomunicaciones pequeños:** Teléfonos móviles, sistemas de posicionamiento global (GPS), impresoras, calculadoras, ordenadores personales, etc.
6. **Lámparas:** Lámparas fluorescentes, lámparas de descarga (mercurio) y lámparas LED.

7. **Paneles fotovoltaicos:** Paneles fotovoltaicos con silicio y paneles fotovoltaicos con telurio de cadmio.

Cada aparato de las siete categorías citadas anteriormente posee un perfil de vida distinto. Por tanto, cada categoría tiene una cantidad de residuos y un valor económico diferente, así como distintos riesgos medioambientales y sanitarios si no son tratados adecuadamente^{9, 10}.

1.1.2. Composición y materiales peligrosos de los RAEE

Los aparatos eléctricos y electrónicos son productos muy complejos que incluyen numerosas partes y componentes: piezas metálicas y plásticas variadas, carcassas de plástico, placas de circuitos impresos, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, cables, baterías, componentes eléctricos y electrónicos, etc. Por tanto, la producción de aparatos eléctricos y electrónicos requiere una gran variedad de materiales, entre los que figuran materiales ferrosos, no ferrosos, plásticos, vidrio y otros materiales (madera, caucho, cartón, etc.). La composición de las principales categorías de RAEE se puede observar en la Tabla 1-1, según datos del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España.

Tabla 1-1. Materiales contenidos (% en peso) en los aparatos eléctricos y electrónicos ¹¹.

	Metales ferrosos	Metales no ferrosos	Vidrio	Plásticos	Otros
Grandes equipos	61	7	3	9	21
Pequeños equipos	19	1	-	48	32
Equipos informáticos	43	-	4	30	20
Telecomunicaciones	13	7	-	74	6
Electrónica de consumo	11	2	35	31	22
Lámparas	2	2	89	2	3

Debido a la variedad de materiales que componen estos aparatos, junto con la peligrosidad de algunos de sus componentes, los RAEE pueden representar un riesgo potencial para el medioambiente⁹ y ser perjudiciales para la salud humana¹⁰ si no se cuenta con una disposición apropiada.

Estos residuos pueden contener las siguientes sustancias¹¹:

- **Cadmio (Cd):** Más del 90 % en las pilas recargables. Se trata de un compuesto bioacumulativo, persistente y tóxico para el medioambiente. En cuanto a la salud, los principales daños son cáncer de pulmón y perjuicios en los riñones.
- **Cromo hexavalente (Cr (VI)):** Se utiliza ampliamente por su alta conductividad y sus características anticorrosivas. El cromo VI es fácilmente adsorbido por las células y puede provocar efectos tóxicos. La mayoría de los compuestos de cromo VI son irritantes para los ojos, la piel y las membranas. La exposición crónica a dichos compuestos puede causar daños en los ojos y ADN.
- **Mercurio (Hg):** Es uno de los metales más tóxicos que se utiliza ampliamente en los aparatos eléctricos y electrónicos. Se trata de un compuesto bioacumulativo. La exposición a dicho metal puede causar daños cerebrales y hepáticos.
- **Plomo (Pb):** Más del 90 % en las baterías. Dicho metal se acumula en el ecosistema pudiendo causar efectos tóxicos en la flora y fauna. La exposición continua puede perjudicar al sistema nervioso, endocrino y cardiovascular del ser humano.
- **Níquel (Ni):** Se emplea principalmente en las baterías Ni-Cd. El níquel se acumula en algunas plantas. Sin embargo, no se acumula en pequeños organismos. Los efectos más graves a la salud por exposición a dicho metal son bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones¹².
- **Retardantes de llama bromados:** Ayudan a que los materiales, sobre todo plásticos y textiles, se vuelvan más resistentes a las llamas. Los retardantes de llama más empleados son polibromobifenilos (PBBs), polibromodifenil éteres (PBDEs) y tetrabromobisfenol A (TBBPA). Se tratan de compuestos en cierta medida volátiles, bioacumulativos y persistentes. La combustión a bajas temperaturas de materiales que los contienen despiden emisiones tóxicas como dioxinas y furanos que puede causar graves desórdenes hormonales. Son considerados compuestos cancerígenos y neurotóxicos.

Por consiguiente, todas las etapas de la gestión, desde su recogida, almacenamiento, transporte y tratamiento deben realizarse en condiciones seguras para evitar la liberación de este tipo de sustancias peligrosas para el medioambiente y la salud humana.

1.2. Generación de RAEE

Los aparatos eléctricos y electrónicos ocupan cada vez más espacio en nuestra vida diaria, ya que proporcionan a la sociedad mayor comodidad, salud y seguridad, y además facilitan los procesos de adquisición, transmisión e intercambio de información. No obstante, las constantes innovaciones tecnológicas, unidas al aumento del consumismo de la sociedad, aceleran la sustitución frecuente de dichos aparatos, convirtiéndose así en una fuente creciente de residuos.

En 2016 se generaron 44.7 millones de toneladas métricas (Mt) de RAEE en el mundo¹, representando un incremento global del 7 % en tan sólo dos años. Estos datos reflejan una generación de RAEE con tendencia al alza, que se mantendrá en las próximas décadas según los expertos. Además, prevén que la cantidad global de RAEE alcance 52.2 Mt en el 2021¹.

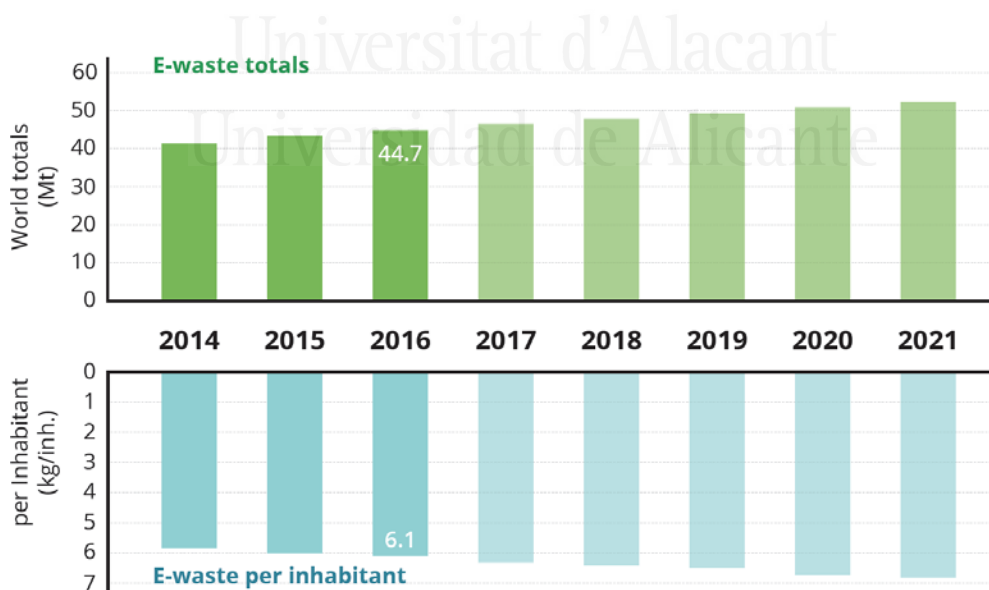


Figura 1-1. Evolución de la generación mundial de RAEE en la última década¹.

La cantidad global de RAEE en 2016 se compuso principalmente de equipos pequeños (16.8 Mt), equipos grandes (9.1 Mt), equipos de intercambio de temperatura (7.6 Mt) y pantallas (6.6 Mt). Las lámparas y los equipos de informática y telecomunicaciones representaron una fracción menor de la cantidad global de RAEE, 0.7 Mt y 3.9 Mt respectivamente¹.

La tabla 1-2 presenta los datos relativos a la generación y reciclado por continentes, siendo Asia el continente que generó más RAEE (18.2 Mt), seguida de Europa (12.3 Mt), América (11.3 Mt), África (2.2 Mt) y Oceanía (0.7 Mt). Solamente el 20 % de RAEE generados en el mundo fue recogido y reciclado apropiadamente¹.

Tabla 1-2. Generación y reciclado de RAEE por continentes en 2016¹.

	África	América	Asia	Europa	Oceanía
Población (millones)	1216	1002	4436	741.7	39.9
Cantidad de RAEE generados (Mt)	2.2	11.3	18.2	12.3	0.7
Cantidad de RAEE reciclados (Mt)	0.004	1.9	2.7	4.3	0.04
Tasa de reciclaje (%)	0	17	15	35	6

1.3. Legislación aplicable

El régimen jurídico de los aparatos eléctricos y electrónicos y el de sus residuos se estableció a nivel comunitario a través de la Directiva 2002/95/CE¹³ sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos y la Directiva 2002/96/CE¹⁴ sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Ambas directivas fueron traspuestas al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 208/2005¹⁵ sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos.

A pesar de esta regulación, la cantidad global de RAEE ha continuado incrementándose como consecuencia de sus ciclos de innovación y sustitución, cada vez más breves, convirtiéndose así en una fuente creciente de residuos. Como ya se ha comentado anteriormente, los RAEE contienen componentes peligrosos que generan un importante problema durante su gestión y, en algunos casos, esta gestión

no ha conseguido unos adecuados índices de reciclado. A esta situación se une la salida de RAEE fuera de la Unión Europea de manera no controlada y el desconocimiento de la gestión final de estos residuos, con el riesgo de afección a la salud humana y al medioambiente en los países de destino, así como la consiguiente pérdida de componentes con un elevado valor económico para la Unión Europea.

A consecuencia de ello, las anteriores directivas fueron sustituidas por las siguientes:

- La Directiva 2011/65/UE¹⁶, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos, orientada a la prevención, que fue transpuesta al ordenamiento jurídico español mediante el Real Decreto 219/2013¹⁷ sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.
- La Directiva 2012/19/UE², sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, orientada hacia la gestión de los RAEE e incorporada a la normativa nacional mediante el Real Decreto 110/2015⁷ sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.

La Directiva 2012/19/UE² tiene como objetivos:

1. Fomentar la producción y consumo sostenibles promoviendo la prevención de la generación de RAEE mediante la reutilización de aparatos eléctricos y electrónicos.
2. Hacer un uso más eficiente de los recursos, reforzando el reciclado y la recuperación de las materias primas contenidas en este tipo de residuos.
3. Mejorar el comportamiento medioambiental de los productores, los distribuidores y los consumidores, y en particular, de aquellos agentes implicados directamente en la recogida y tratamiento de RAEE.

En la misma línea, el Real Decreto 110/2015⁷ tiene como principales objetivos: regular la prevención y reducción de los impactos adversos como consecuencia de la generación de los RAEE, determinar los objetivos de recogida separada y valorización de estos residuos y establecer los procedimientos para su correcta gestión, trazabilidad y contabilización.

1.4. Gestión de los RAEE

La Ley 22/2011⁸ de residuos y suelos contaminados establece la siguiente jerarquía en la gestión de residuos por orden de prioridad:

1. Prevención.
2. Preparación para la reutilización.
3. Reciclado.
4. Valoración.
5. Eliminación.

La prevención en la generación de residuos es la mejor opción. Sin embargo, no producirlos es una tarea casi imposible. Por eso, se ha de fomentar la recogida separada de cara a posibilitar la reutilización y el reciclaje de los materiales y componentes que los conforman y el tratamiento de sustancias peligrosas que contienen. Esta acción supone un importante ahorro de materias primas, energía y, en consecuencia, una reducción de emisiones a la atmósfera. En último lugar, si no es posible llevar a cabo ninguna de las opciones anteriores, se puede optar por la eliminación en vertederos.

El proceso de reciclaje comienza en el momento en que el aparato eléctrico y electrónico es desechado, recogido y transportado para su clasificación, almacenaje y posterior tratamiento, que consta de las siguientes etapas: descontaminación, desmontaje y líneas específicas de valorización para las fracciones obtenidas (una fracción metálica y otra no metálica).

1.4.1. Descontaminación

Antes del desmontaje se deben extraer todos los componentes y sustancias que pueden suponer un riesgo medioambiental o sanitario¹⁸: condensadores con policlorobifenilos (PCBs), tubos de rayos catódicos, pilas y sustancias como mercurio, clorofluorocarbonos (CFC), etc. Estos materiales peligrosos son procesados por gestores autorizados, siendo algunos incinerados y otros reutilizados como el mercurio.

1.4.2. Desmontaje

El desmontaje de los aparatos debe ser perfecto para que los componentes aptos puedan reutilizarse. Así pues, se puede desmontar de manera manual, mecánica o combinando ambas técnicas.

El desmontaje manual resulta ser más caro que el desmontaje mecánico, aunque se suele recuperar más material útil¹⁹. El desmontaje mecánico consiste en la extracción de los componentes por medios de separación mecánicos o electromecánicos (separación por tamizado, separación magnética, separación por corrientes de Foucault, separación electrostática, etc.) seguida de granulación y trituración de los materiales reutilizables.

El riesgo potencial de esta etapa radica en la posibilidad de que alguna de las sustancias peligrosas presentes en los residuos se libere al medioambiente.

1.4.3. Valorización de residuos

De acuerdo con la Directiva 2008/98/CE²⁰ sobre los residuos, la valorización se define como la operación cuyo resultado principal es que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular o que el residuo sea preparado para cumplir esa función.

Existen dos tipos de valorización de residuos:

- **Valorización de materiales sólidos:** Se trata de obtener nuevos materiales o reciclar parte de ellos para evitar el uso de nuevas materias primas. Los materiales que se pueden valorizar son los plásticos ligeros, papel, cartón, vidrio, etc.
- **Valorización energética:** Se trata de aprovechar la energía contenida en los residuos. Los principales sistemas de aprovechamiento energético empleados son la incineración (con recuperación de energía), gasificación y pirólisis.

Los principales logros obtenidos de la implementación de sistemas de valorización de residuos son la disminución de la cantidad de residuos que llega a los vertederos y la

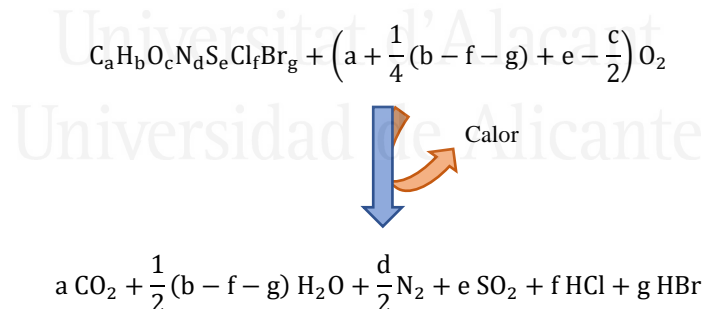
reducción de la contaminación medioambiental debida a la descomposición de los residuos en ellos, así como el descenso del consumo de materias primas o recursos.

1.4.3.1. Incineración

El principal sistema utilizado para aprovechar el alto contenido energético de los residuos es la incineración, que se basa en una combustión completa a altas temperaturas en una atmósfera oxidante en la que los residuos son el combustible.

En la incineración, desde el punto de vista químico, ocurre una serie de reacciones de oxidación, preferentemente en la fase gaseosa y por mecanismos de radicales libres, que da lugar a la recombinación de las diferentes especies químicas presentes. Por tanto, la eficacia de este tratamiento se basa en la posibilidad de realizar las diferentes reacciones químicas de manera que los productos formados sean moléculas sencillas y se minimice la formación de productos de combustión incompleta, ya que éstos suelen ser perjudiciales para el medioambiente y la salud humana.

Teóricamente, la reacción general de combustión entre un residuo que contenga C, H, O, N, S, Cl y Br y el oxígeno estequiométrico se puede representar por la siguiente ecuación:



Los parámetros determinantes para la optimización de este proceso son la cantidad de oxígeno presente en relación con las necesidades estequiométricas, la temperatura mínima de combustión, el tiempo de permanencia a esta temperatura mínima y la turbulencia²¹.

La Directiva 2000/76/CE²², relativa a la incineración de residuos, establece los parámetros óptimos para incineración de residuos:

- Las instalaciones se explotarán de manera que el contenido de carbono orgánico total de las escorias y cenizas sea inferior al 3 %.
- La temperatura de combustión debe elevarse, como mínimo, a 850 °C. Cuando los residuos contengan más del 1 % de cloro orgánico, esta temperatura mínima se elevará a 1100 °C.
- El tiempo mínimo de permanencia del gas a la temperatura mínima de combustión será de dos segundos.
- No existen especificaciones concretas sobre el exceso de oxígeno, pero sí un control estricto de las emisiones de monóxido de carbono (CO), lo que obliga a un determinado exceso del mismo. El valor límite de emisión de CO en los gases residuales es de 50 mg/Nm³ (valor medio diario).

En Europa, 88 Mt de residuos, que no pudieron ser reutilizados o reciclados, se trataron en plantas incineradoras con recuperación de energía en el 2014, generando 38 billones de kWh de electricidad y 88 billones de kWh de calor²³ (véase Figura 1-2).



Figura 1-2. Plantas incineradoras con recuperación de energía operativas en Europa en 2014²³.

Basándose en los datos anteriores, los expertos consideran que entre 9 y 48 Mt de combustibles fósiles podrían ser sustituidos anualmente por residuos, suministrando energía eléctrica a 17 millones de habitantes y calor a otros 15 millones de habitantes²³.

Como ya se ha comentado anteriormente, la incineración de residuos puede dar lugar a la formación de sustancias tóxicas que dañen el medioambiente y la salud humana. Para limitar tales riesgos, la Directiva 2010/75/UE²⁴ sobre las emisiones industriales establece unos límites de emisión de diversas sustancias contaminantes en plantas incineradoras, que son los que se muestran en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3. Valores límites de emisiones en plantas incineradoras²⁴.

Compuesto	Valor límite (mg/Nm ³)	Periodo de valor medio
Partículas totales	10	Valor medio diario
CO	50	Valor medio diario
HCl	10	Valor medio diario
HF	1	Valor medio diario
NO y NO ₂	200-400	Valor medio diario
SO ₂	50	Valor medio diario
Cd + Tl, Hg	0.05	Mín. 30 min - Máx. 8 h
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0.5	Mín. 30 min - Máx. 8 h
Compuesto	Valor límite (ng/Nm ³)	Periodo de valor medio
Dioxinas y furanos	0.1	Mín. 6 h - Máx. 8 h

El principal motivo de rechazo de las plantas incineradoras por parte de la sociedad es el riesgo de emisión de sustancias contaminantes como dioxinas y furanos clorados²⁵, que pueden llegar a ser perjudiciales para la salud pública. Sin embargo, una investigación desarrollada por el Consejo Científico Consultivo de la Asociación Médica Federal en Alemania concluyó que las plantas incineradoras, que cumplen con los estándares de operación, causan un riesgo para la salud marginal, que puede ser clasificado como despreciable²⁶.

1.4.3.2. Pirólisis y Gasificación

La pirólisis y la gasificación son dos tratamientos térmicos en los que los residuos se someten a altas temperaturas en ausencia o con bajas concentraciones de oxígeno, generando un gas combustible con alto poder calorífico y evitando así las emisiones a la atmósfera de dióxido de carbono.

La pirólisis consiste en la descomposición fisicoquímica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de oxígeno. Este calentamiento produce una rotura de las moléculas orgánicas complejas del material, seguido de una condensación.

Los productos de pirólisis son gases combustibles (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO y otros hidrocarburos ligeros), líquido combustible (alquitranes, aceites, acetona, ácido acético, compuesto oxigenados, etc.) y un residuo carbonoso (coque), siendo este último el producto obtenido más importante, ya que se usa como materia prima para alimentar los altos hornos en la producción del acero, entre otras aplicaciones. Las cantidades relativas a cada producto dependen del material a tratar y de los parámetros de operación seleccionados.

Los parámetros de operación más importantes que determinan la composición y rendimiento de los productos químicos resultantes son:

- **Composición de la materia a pirolizar**, tanto por la contribución de cada elemento al total (análisis elemental) como por la estructura de la materia.
- **Temperatura**, que por un lado favorece la rotura de moléculas complejas para dar otras más sencillas (craqueo térmico), mientras por otro favorece las reacciones de ciclación de moléculas aromáticas para dar lugar a estructuras más complejas (pirosíntesis).
- **Humedad**, indirectamente relacionada con la temperatura, ya que parte del calor suministrado será destinado a la evaporación del agua provocando una disminución de la temperatura de pirólisis.
- **Velocidad de calefacción**, que marca la diferencia entre una pirólisis suave, que está controlada por las reacciones químicas y favorece una mayor generación de

producto sólido, o una pirólisis flash, que está controlada por la transmisión de calor donde se generan mayoritariamente gases y líquidos.

- **Tiempo de residencia**, que debe ser suficientemente alto para permitir que tengan lugar las reacciones de craqueo de los alquitranes.

Cuando el proceso de descomposición térmica tiene lugar en condiciones de presión y temperatura mayores y lleva implícita una oxidación parcial de la materia por parte de aire o vapor de agua para la obtención de gas de síntesis (syngas) se habla de gasificación. Este gas, formado idealmente por monóxido de carbono e hidrógeno, se usa como materia prima en la producción de amoníaco, metanol o incluso en la transformación del metanol en gasolina. También es la materia prima en la producción del Gas Natural Sintético (GNS). En el rendimiento y selectividad de los productos de la gasificación intervienen los mismos parámetros que en pirólisis junto con otros tales como la relación entre el aire o vapor de agua utilizado con respecto al caudal de alimento.

1.4.4. Disposición en vertedero

Un vertedero es una instalación de eliminación de residuos mediante su depósito subterráneo o en superficie, por periodos de tiempo superiores a los considerados para el almacenamiento temporal.

Según la Directiva 2008/98/CE²⁰ y la Ley 22/2011⁸, la disposición en vertederos debería ser la última posibilidad de eliminación de residuos, ya que supone un gran dispendio de recursos, la posible evaporación y lixiviación de sustancias peligrosas^{4, 5, 27}, así como la emisión de compuestos extremadamente tóxicos en caso de incendios incontrolados¹⁹. Por ello, únicamente se deberían destinar a estas instalaciones aquellos residuos que no pueden ser preparados para su reutilización, reciclados o valorizados después de someterlos a un tratamiento previo para reducir su volumen o peligrosidad, generando así las menores aportaciones posibles.

Ni siquiera en los vertederos controlados, que cuentan con revestimiento impermeable, red de desviación de pluviales y sistemas de recogida de lixiviados y gases, existe la garantía de eliminar por completo el riesgo de contaminación

ambiental. Por tanto, estos vertederos deben estar vigilados y realizar análisis frecuentes para conocer las emisiones que se producen y corregir así los problemas de funcionamiento.

De acuerdo con los datos de Eurostat²⁸, en 2016 se generaron 626649 toneladas métricas (t) de RAEE en España, siendo más del 75 % de ellas aptas para el reciclaje. Sin embargo, solamente 219851 t fueron recicladas. Esto supone que aproximadamente el 65 % de los RAEE generados fue abandonado en vertederos, exportado ilegalmente a otros países o tratado irregularmente para extraer y vender los materiales valiosos que contienen dichos residuos.

1.5. Placas de circuito impreso

La placa de circuito impreso es la superficie constituida por caminos o pistas de material conductor laminadas sobre un sustrato no conductor. Por consiguiente, diferentes componentes eléctricos tales como semiconductores, resistores, condensadores o chips son montados sobre el sustrato e interconectados eléctricamente a través de los caminos, que son generalmente de cobre. Los sustratos más utilizados son de papel impregnado de resina fenólica (conocido generalmente como Pértinax), resinas de fibra de vidrio reforzada (la más conocida es aquella con designación de FR-4), plástico (DuPont Teflón, Rogers 4000, Poliamida, Rogers Duroid, Poliestireno entrecruzado y Poliestireno), cerámica o polímeros como la baquelita.

Las placas de circuito impreso forman parte de un gran número de aparatos eléctricos y electrónicos, y se estima que constituyen aproximadamente el 6 % del peso total de los RAEE²⁹. Son consideradas uno de los residuos más complejos de reciclar, debido a la mezcla heterogénea de materiales que las componen; el 30 % de las placas de circuito impreso está constituido por metales como cobre, aluminio, hierro, estaño, plomo, níquel y metales preciosos³⁰, mientras el 70 % restante está formado por el sustrato, los retardantes de llama bromados (BFRs) y otros aditivos³¹. Las placas de circuito impreso contienen entre el 5-15 % de BFRs³².

El proceso de reciclaje de placas de circuito impreso se basa en la recuperación de metales para su posterior reutilización, dado que poseen un alto valor económico. Para separar la fracción metálica y la fracción no metálica, los residuos pueden tratarse por vía química, térmica o mecánica. Tradicionalmente, la fracción no metálica ha sido tratada térmicamente de forma incontrolada, con el riesgo potencial de formación de dioxinas y furanos bromados que implica³³, o se ha dispuesto en vertederos, con el riesgo potencial de contaminación del medioambiente por lixiviación de sustancias peligrosas³⁴.

Por tanto, el correcto reciclaje de ambas fracciones se ha convertido en un gran desafío para la sociedad, con el fin de recuperar los materiales valiosos que contienen y garantizar la protección del medioambiente y la salud pública.

1.5.1. Retardantes de llama bromados (BFRs)

Los retardantes de llama bromados (BFRs) se añaden a una gran variedad de productos de consumo (ordenadores, muebles, textiles, etc.) para mejorar su resistencia al fuego. Por tanto, inhiben o suprimen el proceso de combustión.

Los BFRs son compuestos orgánicos con alto contenido en bromo (50-85 % en peso) que presentan pesos moleculares desde 200 hasta del orden de las moléculas poliméricas.

Actualmente se producen unas 20-25 clases de BFRs agrupados en base a su estructura química³⁵:

- Polibromobifenilos (PBBs).
- Polibromodifenil éteres (PBDEs).
- Hexabromociclododecano (HBCD).
- Tetrabromobisfenol A (TBBPA) y sus derivados.
- Otros retardantes de llama bromados.

En función del modo de incorporación en el producto final, los BFRs se pueden dividir en compuestos aditivos o reactivos^{36,37}. Por un lado, los BFRs aditivos, como PBDEs, PBBs y HBCD, son simplemente mezclados con el polímero o son incorporados en

los productos y, por tanto, se pueden liberar fácilmente durante su fabricación y/o uso³⁷; así, estos compuestos pueden pasar al medioambiente y se pueden bioacumular en la cadena alimentaria. Los BFRs aditivos, muy lipofílicos, se pueden bioacumular en la sangre, en la leche materna y en tejidos grasos de los animales y del ser humano, incluso puede llegar a afectar al desarrollo del sistema nervioso y causar desajustes hormonales³⁸. Por otro lado, los BFRs reactivos, como el TBBPA, se unen covalentemente al polímero y, por tanto, no se liberan tan fácilmente al medioambiente como los BFRs aditivos. Además, son menos lipofílicos y muestran un metabolismo mucho más rápido debido a sus grupos OH, siendo menos tóxicos³⁸.

En general, los BFRs pueden entrar en la cadena alimentaria acumulándose en la grasa, tanto en los animales como en los aceites vegetales. Por tanto, la vía más importante de exposición humana a la mayoría de BFRs es la dieta.

1.5.1.1. Tetrabromobisfenol A (TBBPA)

El tetrabromobisfenol A (TBBPA) es un compuesto sólido con un contenido del 58 % de bromo, que presenta en su estructura dos anillos fenólicos con dos átomos de bromo en cada uno (véase Figura 1-3). Tiene un punto de fusión de 180 °C, un punto de ebullición de 316 °C y una presión de vapor de menos de 1 mm de Hg a 20 °C. Además, presenta una baja solubilidad en agua y una alta solubilidad en metanol y acetona³⁹.

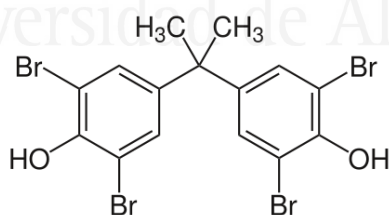


Figura 1-3. Estructura química del TBBPA.

El TBBPA se produce por reacción del bromo con bisfenol A en presencia de un solvente, como el metanol⁴⁰. La demanda de TBBPA está cerca de 60,000 toneladas anuales⁴¹. Esta sustancia se puede utilizar como BFR reactivo o aditivo en polímeros como el ABS, resinas epóxicas y policarbonadas, poliestireno de alto impacto, resinas fenólicas, adhesivos, etc. Cuando actúa como BFR reactivo, su liberación de los

materiales que lo contienen es mucho menor que en el caso de los BFRs aditivos, encontrándose concentraciones mucho menores en muestras de suelo, aire, agua y alimentos⁴⁰.

El TBBPA se degrada parcialmente bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas en el suelo, sedimentos y agua. Según el tipo de suelo, humedad y composición, entre el 40-90% del TBBPA permanece en el suelo después de 56-64 días⁴².

En diversos estudios de la descomposición térmica de polímeros con TBBPA se detectó la formación de bromofenoles, dioxinas y furanos bromados⁴³⁻⁴⁵.

La actual exposición al TBBPA en la Unión Europea es muy baja y no conlleva ningún riesgo para la salud pública, ni para el medioambiente⁴⁶. Por tanto, el uso del TBBPA no está restringido ni en EE. UU. ni en Europa bajo ninguna legislación.

1.6. Cables eléctricos

Se denomina cable eléctrico a un conductor o conjunto de ellos recubierto de un material aislante cuya finalidad es conducir la electricidad.

Un cable eléctrico se compone de:

- **Conductor:** Elemento que conduce la corriente eléctrica. Generalmente, el material conductor empleado es el cobre, debido a la excelente conductividad que posee, o el aluminio, que, aunque tiene menor conductividad, es más económico que el cobre.
- **Aislamiento:** Envoltura del conductor que evita la circulación de la electricidad fuera del mismo. Existen aislamientos termoplásticos y termoestables.

Los aislamientos termoplásticos son aquellos en los que el material que se aplica no sufre transformaciones químicas. El policloruro de vinilo (PVC) es el aislamiento termoplástico más habitual con una temperatura máxima de servicio de 70 °C.

Los aislamientos termoestables se transforman químicamente en el momento de la extrusión, dando lugar a un compuesto más estable ante el aumento de

temperatura, permitiendo así temperaturas máximas de servicio superiores. Los materiales termoestables de aislamiento más empleados son polietileno reticulado (XLPE) y etileno-propileno (EPR) con temperaturas máximas de servicio de 90 °C.

Cuanta mayor sea la temperatura máxima de servicio, mayor será la cantidad de corriente eléctrica transportada por el conductor y, por tanto, mayor será la potencia. Ahí radica la principal ventaja de los aislamientos termoestables frente a los termoplásticos.

- **Cubierta:** Recubrimiento polimérico, cuya función es preservar el aislante de la acción de la temperatura, sol, lluvia, etc. y proteger mecánicamente al cable. Como el aislamiento, la cubierta puede ser termoplástica o termoestable.

La vida útil de un cable eléctrico oscila entre 10 y 30 años⁴⁷. Una vez alcanzado dicho momento, los cables eléctricos se consideran RAEE de acuerdo con la Directiva 2012/19/UE².

El proceso de reciclaje de cables eléctricos se basa en la recuperación del material conductor (cobre o aluminio) para su posterior fundición y reutilización, ya que representa el 50 % en peso de los cables eléctricos ⁴⁸. Una vez clasificados en dos grupos en función del material conductor (cables de cobre y cables de aluminio), se separan los dos materiales fundamentales del cable: el plástico y el metal utilizando técnicas mecánicas.

La fracción plástica se acumula para su posterior reciclaje o bien se dispone en vertederos. En el caso del PVC, es necesario desarrollar un correcto proceso de reciclaje, ya que existe un riesgo potencial de formación de dioxinas y furanos clorados al incinerarlo ^{49 48}, debido a la presencia de cloro en su estructura, así como un riesgo potencial de liberación de sustancias tóxicas como el cadmio y ftalatos, también presentes en pequeñas cantidades en el PVC¹⁸.

1.7. Formación de contaminantes en procesos térmicos

Los procesos de tratamiento térmico de residuos presentan una serie de ventajas respecto a otros métodos, como son la reducción de los residuos (70 % en masa y 90 % en volumen, por término medio), la inertización (destrucción de la contaminación biológica y de los compuestos orgánicos tóxicos), la recuperación del poder calorífico del residuo y el reemplazo de combustibles fósiles para la generación de energía.

Sin embargo, la incineración de residuos produce contaminantes que pueden causar daños en el medioambiente y en la salud humana. Los contaminantes derivados de este proceso se pueden clasificar en tres grandes grupos⁵⁰: residuos sólidos o cenizas, residuos acuosos y emisiones a la atmósfera.

1.7.1. Residuos sólidos o cenizas

Los residuos sólidos o cenizas se pueden clasificar en dos grupos, dependiendo de su origen:

- **Cenizas de fondo o escoria.** Estas cenizas suponen la mayor parte de las cenizas (70-90 %) y proceden de la parrilla del horno de combustión. Contienen contaminantes inorgánicos de baja volatilidad presentes en el residuo original.
- **Cenizas volantes.** Las cenizas volantes proceden de los sistemas de eliminación de partículas de los gases por vía seca (ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros). Además de las partículas inorgánicas, pueden contener metales pesados volátiles y productos tóxicos de la combustión incompleta. Estas cenizas han sido recientemente consideradas como residuos peligrosos por la UE⁵¹.

1.7.2. Residuos acuosos

Los residuos acuosos tienen su principal origen en los sistemas de limpieza de los gases de salida del proceso, por lo que los contaminantes que aparecen son los mismos que los presentes en los gases de combustión.

1.7.3. Emisiones a la atmósfera

Las emisiones a la atmósfera son la principal fuente de contaminación de los procesos de combustión, siendo las responsables, entre otros factores de diversa índole, del rechazo social hacia este tipo de instalaciones.

Los compuestos emitidos a la atmósfera se clasifican en cuatro grupos: partículas sólidas, gases ácidos, metales pesados y productos de combustión incompleta⁵⁰.

1.7.3.1. *Partículas sólidas*

Las partículas sólidas emitidas por las instalaciones de combustión (cenizas volantes, hollín, etc.) se clasifican según su tamaño, ya que resulta ser el principal factor limitante para la mayor o menor penetración en las vías respiratorias. El hollín es el producto resultante de las reacciones pirolíticas que sufre la matriz carbonosa y forma parte de las cenizas volantes, pudiendo adsorber sobre su superficie a otros compuestos. También se puede emitir residuo sin quemar que hace referencia a la materia sólida carbonosa residual que no ha reaccionado totalmente.

En cuanto a los efectos tóxicos sobre la salud humana, aquellas partículas de diámetro menor a 10 micras (denominadas PM10 o material particulado respirable) pueden introducirse en las vías respiratorias produciendo graves afecciones. Dentro de este grupo, las partículas más pequeñas, cuyo diámetro es menor a 2.5 micras, (denominadas PM2.5 o partículas finas) se depositan en la parte más profunda del sistema respiratorio causando efectos más severos sobre la salud.

En cuanto a la contaminación atmosférica, las partículas de menor tamaño, que se pueden mantener suspendidas durante largos periodos de tiempo y viajar cientos de kilómetros, pueden producir efectos contaminantes por sí mismas (aumento del efecto invernadero, alteración de los patrones de precipitación, obstaculización de la fotosíntesis, etc.), mientras que las de mayor tamaño, que no se mantienen en el aire mucho tiempo y se depositan más cerca de su lugar de origen, sirven de medio de transporte de otros contaminantes.

1.7.3.2. Gases ácidos

Los gases ácidos como los óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), cloruro de hidrógeno (HCl), bromuro de hidrógeno (HBr) y fluoruro de hidrógeno (HF) son productos de la combustión completa cuando el material empleado contiene cloro, bromo, flúor y azufre.

La emisión de estos gases se puede reducir mediante el control de la composición del combustible empleado o el tratamiento de los gases de salida, ya que tiene efectos negativos sobre el medioambiente (lluvia ácida o calentamiento global) y la salud humana, llegando a ocasionar problemas respiratorios y cardiovasculares.

En este grupo también se incluye a los óxidos de nitrógeno (NO_x), que se producen como consecuencia de la oxidación del nitrógeno presente en los compuestos orgánicos, aunque también se pueden formar en la combustión a altas temperaturas (superiores a 1100°C) mediante la oxidación del nitrógeno atmosférico. Los óxidos de nitrógeno, junto con otros compuestos orgánicos volátiles, son los responsables del denominado “smog fotoquímico”.

1.7.3.3. Metales pesados

Algunos metales pesados (cadmio, plomo, mercurio, etc.), metales de transición (cromo, cobalto, cobre, manganeso, níquel, vanadio, etc.) y otros elementos como antimonio o arsénico, se encuentran presentes en un gran número de residuos. Tanto ellos como sus compuestos pueden evaporarse a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión, emitiéndose a la atmósfera en forma de aerosoles o micropartículas.

La contaminación por metales puede ocasionar diversos efectos negativos a la salud humana y al medioambiente, dependiendo del elemento en particular.

1.7.3.4. Productos de combustión incompleta

Los productos de combustión incompleta se pueden dividir en dos grandes grupos, dependiendo de la concentración en la que se encuentren en los gases de salida:

- **Macrocontaminantes**, que son generados en mayores concentraciones.
- **Microcontaminantes**, que son generados en menores concentraciones, pero debido a su alta toxicidad tienen una gran importancia medioambiental.

Dentro del primer grupo, el monóxido de carbono es el producto que aparece en mayor proporción y, como tal, es un indicador de la eficacia de la combustión. En efecto, las instalaciones de combustión deben trabajar de tal modo que no superen el valor medio diario de emisión de 50 mg/Nm³ de CO²⁴.

Dentro del segundo grupo se encuentran los compuestos aromáticos policíclicos, bencenos halogenados, fenoles halogenados, naftalenos halogenados, dioxinas y furanos halogenados, entre otros.

Estos compuestos pueden formar parte del residuo incinerado y haber escapado durante la combustión, o pueden generarse debido a las reacciones químicas que ocurren en el interior del horno. En general, la primera vía se considera despreciable frente a la segunda, ya que a las temperaturas normales de combustión se degradan la mayoría de los compuestos.

Dependiendo de la zona del sistema en la que se generan, se pueden clasificar en:

- Compuestos formados en la zona de altas temperaturas (650 - 1200 °C), como consecuencia de reacciones complejas en fase gas de tipo radicalarias.
- Compuestos formados en la zona de bajas temperaturas (200 - 500 °C), como consecuencia de reacciones catalizadas por las partículas sólidas en fase gas.

1.8. Compuestos formados a altas temperaturas

Los compuestos aromáticos policíclicos (PACs) están compuestos por dos o más anillos de benceno, formados como consecuencia de reacciones de craqueo y pirosíntesis de los compuestos orgánicos pesados a altas temperaturas⁵². Los hidrocarburos ligeros (metano, etileno, acetileno, etc.) pueden reaccionar entre sí para dar lugar a compuestos aromáticos de un anillo (benceno, tolueno, estireno, etc.) a partir de los cuales tiene lugar la formación de PACs.

De todos los posibles PACs, aquellos que están formados únicamente por carbono e hidrógeno, denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), son los compuestos más estudiados. Son un grupo de más de 100 sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta de combustibles fósiles, residuos y otras sustancias orgánicas como el tabaco. Los PAHs se encuentran generalmente como mezclas complejas, no como compuestos simples.

En cuanto al control de emisiones, los 16 PAHs que se muestran en la Figura 1-4 son considerados como tóxicos prioritarios según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA)⁵³. A su vez, cuatro de ellos han sido también catalogados como sustancias sujetas a reducción de emisiones en Europa^{54, 55}: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3 cd)pireno.

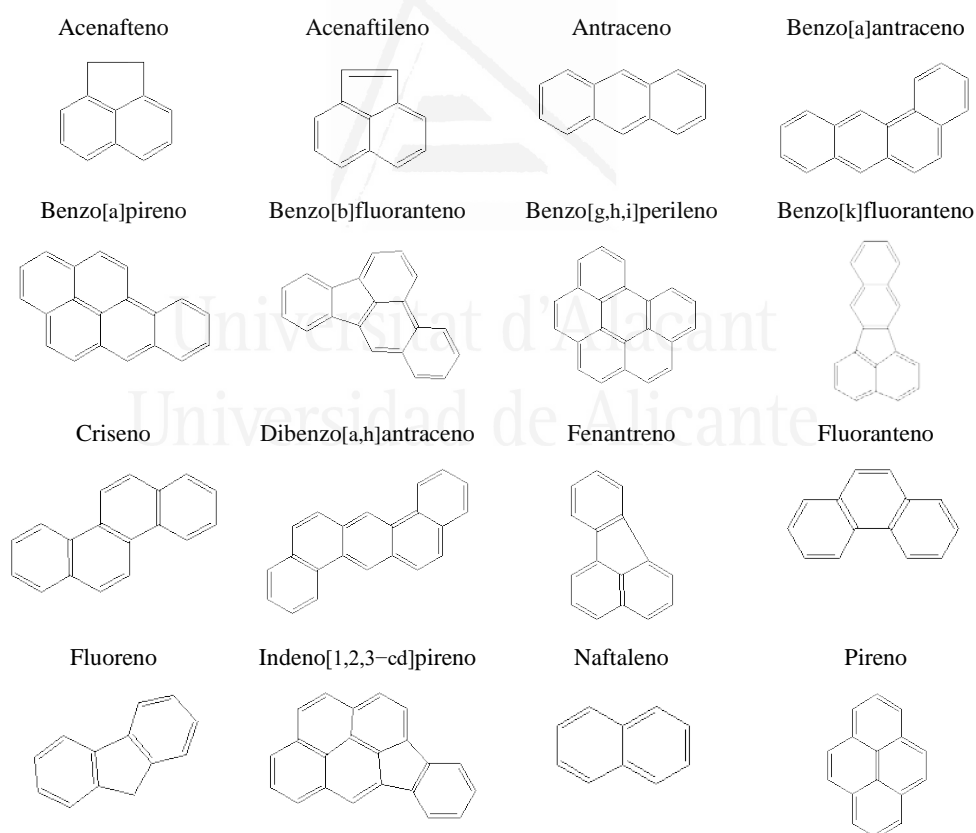


Figura 1-4. Estructura de los 16 PAHs considerados prioritarios por la US EPA⁵³.

El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer clasificó estos 16 PAHs, entre otros compuestos, en cinco categorías^{56, 57}:

- **Grupo 1:** Cancerígeno para humanos. Benzo[a]pireno.
- **Grupo 2A:** Probablemente cancerígeno para humanos. Dibenzo[a,h]antraceno.
- **Grupo 2B:** Posiblemente cancerígeno para humanos. Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Criseno e Indeno[1,2,3-cd]pireno.
- **Grupo 3:** No clasificable como cancerígeno para humanos. Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno y Benzo[g,h,i]perileno.
- **Grupo 4:** Probablemente no cancerígeno para humanos.

Para caracterizar los efectos cancerígenos de los 16 PAHs prioritarios, se utilizan los Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs), que indican la relación entre la toxicidad de cada PAH con la toxicidad del Benzo[a]pireno, al que se le asigna el valor más alto de TEF e igual a 1.

Existen distintas listas de TEFs propuestas para evaluar la toxicidad de una mezcla de PAHs⁵⁸⁻⁶⁴, incluyendo muchas de ellas otros compuestos distintos de los 16 PAHs. La lista de TEFs propuesta por Nisbet y LaGoy⁶⁴ (mostrada en la Tabla 1-4) es una de las listas más empleadas por ser especialmente conservadora con el Dibenzo[a,h]antraceno, que es el único catalogado como probablemente cancerígeno, asignándole el mismo valor que al Benzo[a]pireno.

La utilización de estos factores presupone que la toxicidad es aditiva. Por tanto, el valor de toxicidad equivalente total de una muestra se obtiene sumando los diferentes valores equivalentes tóxicos (TEQs) obtenidos al multiplicar la concentración o cantidad de cada uno de los 16 PAHs por su correspondiente TEF. De esta forma la toxicidad queda expresada como un valor numérico, permitiendo la comparación con otras muestras.

Tabla 1-4. Factores de equivalencia tóxica para los 16 PAHs prioritarios⁶⁴.

Compuesto	TEF
Acenafteno	0.001
Acenaftileno	0.001
Antraceno	0.01
Benzo[a]antraceno	0.1
Benzo[a]pireno	1
Benzo[b]fluoranteno	0.1
Benzo[g,h,i]perileno	0.01
Benzo[k]fluoranteno	0.1
Criseno	0.01
Dibenzo[a,h]antraceno	1
Fenantreno	0.001
Fluoranteno	0.001
Fluoreno	0.001
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.1
Naftaleno	0.001
Pireno	0.001

1.9. Compuestos formados a bajas temperaturas

De entre los compuestos minoritarios tóxicos generados en la zona de bajas temperaturas o zona de postcombustión, destacan los compuestos aromáticos halogenados tales como los clorobenzenos (ClBzs), clorofenoles (ClPhs) y bromofenoles (BrPhs), cuyas estructuras se muestran en la Figura 1-5, así como las policlorodibenzo-*p*-dioxinas y furanos (PCDD/Fs).

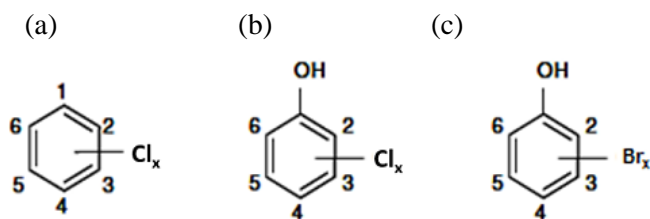


Figura 1-5. Estructura general de los ClBzs (a), ClPhs (b) y BrPhs (c).

De todos estos compuestos, las PCDD/Fs representan el grupo de compuestos de mayor interés debido a su alta toxicidad y problemática medioambiental, por ello se ha considerado conveniente realizar una explicación detallada de estos compuestos a continuación.

1.9.1. Policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)

Las dioxinas y furanos, o simplemente dioxinas, son los nombres comunes de dos grupos de compuestos organoclorados (con diferentes grados de cloración): las policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs).

Estos compuestos están formados por dos anillos bencénicos unidos entre sí por dos átomos de oxígeno en posición para- (PCDDs) o un átomo de oxígeno y un enlace C-C (PCDFs). Cada uno de los carbonos de los anillos puede sustituir uno o varios átomos de hidrógeno por un átomo de cloro (véase la Figura 1-6).

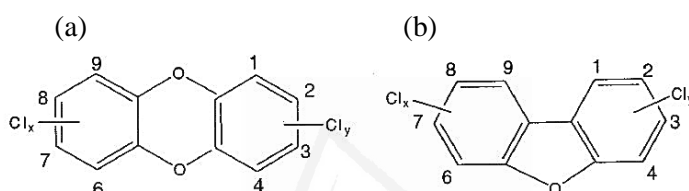


Figura 1-6. Estructura química de las PCDDs (a) y PCDFs (b).

En función del número de átomos de cloro se habla de los distintos homólogos, que van desde los monoclorados hasta los octoclorados. Dentro de cada grupo de homólogos se encuentran los distintos isómeros, que se diferencian en la posición de los átomos de cloro unidos a los diferentes carbonos. De esta forma, el número total de congéneres posibles es de 210, de los cuales 75 son PCDDs y 135 son PCDFs.

Dada su similitud estructural, ambos compuestos presentan propiedades fisicoquímicas similares. Son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, incoloros y con puntos de fusión y ebullición elevados. Presentan una elevada estabilidad térmica y química, así como un marcado carácter lipofílico, convirtiéndose en contaminantes altamente persistentes y bioacumulables en tejidos grasos⁶⁵.

En las últimas décadas ha aumentado considerablemente el interés por este tipo de compuestos tanto por el carácter tóxico que algunos poseen, así como por haber sido causantes de diferentes incidentes de contaminación ambiental que han tenido una gran repercusión pública⁶⁶.

Las PCDDs y PCDFs no tienen ninguna aplicación práctica, por lo que no se fabrican a escala industrial⁶⁷. La presencia de estos compuestos en el medioambiente se debe principalmente a su formación como subproductos no deseados en procesos de combustión tales como la incineración de residuos sólidos, plantas de combustión de carbón o incendios⁶⁸ y en múltiples procesos industriales como la fabricación de productos organoclorados, industrias de blanqueo de papel, fundición de cobre, hierro y aluminio, etc. Aunque la mayoría de estos compuestos tienen un origen antropogénico, también una pequeña parte de ellas son de origen natural, como son las emitidas en las erupciones volcánicas o en incendios forestales⁶⁹.

Cada una de las distintas fuentes de emisión genera un perfil de homólogos característico^{70,71}, lo que permite identificar en ocasiones el origen de la contaminación.

1.9.1.1. Vías de formación en procesos de combustión

El estudio de la formación de PCDD/Fs en procesos de combustión se inició a raíz del descubrimiento de la presencia de estos compuestos en cantidades traza en las cenizas volantes y en los gases de combustión de diferentes incineradoras de residuos sólidos urbanos en Holanda⁷². A partir de ese momento, los mecanismos de formación de PCDD/Fs en los procesos de combustión han sido objeto de un gran número de investigaciones^{73, 74}.

Las principales vías de formación de PCDD/Fs en los procesos de combustión son:

- **Formación homogénea en fase gas a partir de precursores.**

Las dioxinas y furanos pueden formarse por ruptura térmica a altas temperaturas (500-800 °C) y reordenación de los compuestos precursores (hidrocarburos aromáticos halogenados). La reacción general que tiene lugar es una interacción entre compuestos aromáticos con estructura fenólica y alguna especie química que pueda actuar como donante de cloro⁷⁵.

- **Formación catalítica a partir de precursores.**

Esta vía es similar a la explicada anteriormente con la diferencia de que la reordenación de compuestos precursores se produce sobre la superficie de partículas catalíticas depositadas en las cenizas volantes y/o en las paredes de la instalación, teniendo lugar a temperaturas inferiores a las citadas anteriormente (200-400 °C). La presencia de metales, como Cu o Fe, favorece considerablemente estas reacciones⁷⁶.

- **Síntesis de novo.**

Este mecanismo de formación tiene lugar a partir de materiales y/o compuestos que no están relacionados con la estructura de las dioxinas y furanos⁷⁷. Tiene lugar cuando los gases se están enfriando en la zona de postcombustión (250-450 °C) sobre una superficie catalítica activa. Las cenizas volantes son un medio muy favorable para la síntesis de novo a partir del carbón residual y el cloro inorgánico que contienen⁷⁸.

La síntesis de novo se puede dividir en tres etapas:

1. Adsorción y difusión de reactantes gaseosos: adsorción de átomos de oxígeno sobre la estructura carbonosa o metálica y difusión a la carbonosa, provocando la oxidación del carbono.
2. Formación de DD/Fs a partir de compuestos oxigenados: la oxidación del carbono puede producir compuestos aromáticos (benceno, fenol, naftaleno, etc.) de uno o dos anillos que, en fase sólida y en contacto con el catalizador, pueden experimentar reacciones de condensación dando lugar a estructuras DD/Fs sin clorar.
3. Sustitución de un hidrógeno por un halógeno: esta etapa puede ocurrir antes o después de la formación de DD/Fs viéndose favorecida por la presencia de cobre, ya que se trata de uno de los catalizadores más activos para la halogenación de compuestos aromáticos.

Conocer los mecanismos detallados de formación es útil para mejorar los procesos de combustión, minimizando la formación de precursores y PCDD/Fs, inhibiendo dicha

formación, destruyendo catalíticamente dichos compuestos y capturándolos en los sistemas de limpieza de gases.

1.9.2. Toxicidad de PCDD/Fs

La toxicidad depende del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro en los anillos bencénicos. Concretamente, se ha determinado que sólo son tóxicas aquellas dioxinas o furanos que presentan cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8 simultáneamente, que corresponde a 7 dioxinas y 10 furanos. De todos ellos, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) se considera el compuesto más tóxico sintetizado por el hombre hasta la fecha y ha sido catalogado como cancerígeno para el ser humano por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer⁷⁹.

Las PCDD/Fs liberadas a la atmósfera, se depositan sobre suelo y la vegetación. Al ser altamente insolubles en el agua, quedan fijados fuertemente por adsorción a los suelos o sedimentos durante muchos años, degradándose muy lentamente. Debido a su persistencia llegan a acumularse en los organismos y consecuentemente, en la cadena alimenticia.

La toxicidad de estos compuestos depende de la dosis y el tiempo de exposición, manifestándose en forma de alteraciones en el sistema neurológico, inmunológico y reproductivo⁶⁶. El ser humano entra en contacto con estos compuestos por ingestión oral, inhalación y contacto dérmico, siendo la ingestión oral la vía mayoritaria de incorporación al organismo, principalmente a través de los alimentos grasos⁶⁶.

1.9.2.1. Factores de toxicidad

Para poder realizar una evaluación del riesgo se utilizan los Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs), que indican la relación entre la toxicidad del congénere implicado frente a la del compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, a la que se le asigna un valor de TEF de 1. Para calcular la Equivalencia Tóxica (TEQ) de una muestra, se debe multiplicar la cantidad o concentración de cada congénere en la muestra por su correspondiente TEF y a continuación, sumar los TEQs de los distintos congéneres presentes en la muestra. Este valor de toxicidad equivalente total (TEQ total) permite

a través de un valor numérico expresar el grado de toxicidad de una muestra y facilita la comparación con otras.

Existen dos listas de TEF comúnmente aceptadas. La primera se conoce como I-TEF o factores de equivalencia internacionales que fueron propuestos por la Organización del Tratado del Atlántico Norte^{80, 81}, y la segunda conocida como WHO-TEF fue propuesta por la Organización Mundial de la Salud en 1998 y revisada en 2005^{82, 83}.

Tabla 1-5. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs.

Compuesto	I-TEF (1998)	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003



2. METODOLOGÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

2.1.1. Pellets de madera

Los pellets son un producto totalmente natural, elaborados a partir de serrín seco, sin ningún tipo de aditivo, ya que se utiliza la lignina que contiene el serrín como aglomerante, comprimiéndolo a alta presión para formar unos pequeños cilindros.



Figura 2-1. Pellets utilizados en esta investigación.

Los pellets, suministrados por Ertasa, se trituran usando un molino de discos vibratorios (Retsch RS 200) hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

2.1.2. Placas de circuito impreso

Se emplean placas de circuito impreso FR-4 libres de metal, que consisten en un material de fibra de vidrio reforzado con una resina epoxi resistente a las llamas. Estas placas de circuito impreso se utilizan en la electrónica industrial y de consumo de alto coste.



Figura 2-2. Placas de circuito impreso originales y trituradas.

Dichas placas, suministradas por Circuitos Impresos S.A, se cortan manualmente en piezas de 2x2 cm usando unas tijeras y seguidamente, se trituran mediante un molino de discos vibratorios (Retsch RS 200) hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

2.1.3. Cables eléctricos

Se utilizan dos tipos de cables eléctricos suministrados por General Cable Co, cuya estructura y composición se muestra en la Figura 2-3.

Construcción	Material	% en peso
Cable libre de halógenos		
Cubierta	Poliolefina termosplática	36
Aislante	Caucho vulcanizable	20
Conductor	Cobre (clase 5)	44
Cable de PVC		
Cubierta	Policloruro de vinilo	40
Aislante	Polietileno reticulado	8
Conductor	Cobre (clase 5)	52



Figura 2-3. Estructura y composición de los cables eléctricos utilizados.

- Cable libre de halógenos:

Se utiliza un cable de alta seguridad (AS+) compuesto por una cubierta de poliolefina termoplástica, un aislante de caucho vulcanizable ignífugo libre de halógenos y un conductor flexible de cobre.

Los cables libres de halógenos destacan por su resistencia al fuego y una excelente capacidad para no propagar el incendio. Además, en caso de incendio, emiten una cantidad reducida de humos, así como de sustancias tóxicas.

Estos cables son de instalación obligada en España en todos los edificios de nueva construcción y locales de pública concurrencia desde 2003⁶.

- Cable de policloruro de vinilo (PVC):

Se ha empleado un cable formado por una cubierta de PVC, un aislante de polietileno reticulado y un conductor flexible de cobre.

Los cables de PVC se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde el cableado fijo a las instalaciones flexibles. Estos cables son adecuados para aplicaciones en las que pueden estar expuestos a temperaturas altas o bajas o en las que se requiere protección frente a la luz ultravioleta para evitar la degradación.

En comparación con otros tipos de cables, los cables de PVC tienden a ser estables, fuertes y duraderos.

En esta investigación únicamente se utiliza la fracción plástica (cubierta y aislante) de ambos cables. Dicha fracción se separa manualmente de la fracción metálica y a continuación, para garantizar la homogeneidad de las muestras en los experimentos, se tritura usando un molino de corte (Retsch SM 200) hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

2.1.4. Mezclas de biomasa y RAEE

Se realizan mezclas al 20 y 50 % en peso de placas de circuito impreso en biomasa (serrín obtenido a partir de pellets) y mezclas al 20 y 50 % en peso de cable libre de halógenos en biomasa. Estas mezclas se muelen en un molino criogénico de bolas (Retsch CryoMill) para garantizar la homogeneidad de las muestras.

2.1.5. Mezcla de carbón activo y CuCl_2 (cenizas modelo)

Se realiza una mezcla de carbón activo y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:1 en peso), denominada cenizas modelo.

- El carbón activo, suministrado por Merk, tiene un contenido de cloruro muy bajo (0.03 % en peso).
- El $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fue proporcionado por Fisher Scientific con CAS nº 10125-13-0. Su temperatura de fusión es de 598 °C.

Esta mezcla se piroliza en un reactor tubular a 700 °C durante 17 min (1000 s). La mezcla pirolizada se lava con una solución de nitrato de sodio acidificada (0.2 M NaNO_3 acidificada con HNO_3) para eliminar el exceso de CuCl_2 .

Esta reacción consiste en una complejometría, es decir, en la formación de un complejo soluble de color azul oscuro $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ mediante la reacción del ion metálico (Cu^{2+}) presente en la mezcla pirolizada y la solución que constituye el agente acomplexante (NH_3). Por consiguiente, la pérdida de la tonalidad azul de la disolución de lavado recogida implica la eliminación total del CuCl_2 inorgánico.

2.1.6. Mezcla de cenizas modelo y compuestos inhibidores

Se realizan mezclas al 3 % en peso de los diferentes compuestos inhibidores:

- **Tiourea**, suministrada por VWR con CAS nº 62-56-6. Presenta una pureza del 99.8 %, una densidad de 1.44 g/cm^3 y una temperatura de fusión de 176°C .
- **Tiosulfato de amonio**, suministrado por Alfa Aesar GmbH & Co. con CAS nº 7783-18-8. Presenta una pureza superior a 98 %, una densidad de 1.64 g/cm^3 y una temperatura de fusión de 180°C .
- **Ácido sulfámico**, suministrado por VWR con CAS nº 5329-14-6. Presenta una pureza superior a 99 %, una densidad de 2.50 g/cm^3 , una temperatura de fusión de 205°C y una temperatura de ebullición de 247°C .

Estos compuestos se añaden mediante solución acuosa a la muestra de cenizas modelo y a continuación, se dejan secar a 70°C con agitación durante 4 horas.

2.2. Caracterización de las muestras

2.2.1. Análisis elemental

El análisis elemental permite determinar el contenido total de C, H, N y S presente en la muestra. Para ello, se emplea un analizador elemental FlashEA 1112 Series de ThermoFinnigan.

Esta técnica se basa en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C . Los diferentes productos formados (CO_2 , H_2O , N_2 , NO_x y SO_2) son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas, para luego ser desorbidos térmicamente y

analizados mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).

2.2.2. Determinación de humedad

El método para determinar la cantidad de agua presente en la muestra se basa en la pérdida de peso de la muestra por calentamiento en una estufa a 105 °C, durante 4 horas.

2.2.3. Determinación de materia volátil y cenizas

Esta técnica se basa en la pérdida de peso de la muestra por calentamiento en una mufla a 550 °C durante 4 horas. El agua y los componentes más volátiles de la muestra son volatilizados y la materia orgánica es quemada en presencia de oxígeno.

2.2.4. Análisis químico elemental mediante Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de Rayos X es una técnica espectroscópica que tiene como finalidad el análisis, tanto cualitativo como semicuantitativo, de elementos con peso atómico mayor que el del flúor (19). Esta técnica utiliza la emisión secundaria generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.

El equipo empleado para este análisis es un espectrómetro secuencial de rayos X modelo TW 1480 Philips MAGIX PRO.

2.2.5. Análisis de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica

Este análisis se realiza para determinar la presencia de aniones inorgánicos (Br^- y Cl^-) en las muestras. Para ello se realiza la combustión con oxígeno puro de aproximadamente 0.5 g de muestra en una bomba calorimétrica (modelo AC-350 de LECO Corporation), recogiendo los aniones liberados en 10 mL de una disolución de carbonato sódico/bicarbonato sódico, según indica el método 5050 de la US EPA⁸⁴.

A continuación, según el método 9056A⁸⁵, se lleva a cabo el análisis de dichos aniones empleando un cromatógrafo iónico con supresión química modelo DX500 de Dionex.

2.2.6. Determinación del poder calorífico

El análisis consiste fundamentalmente en la medida del incremento de temperatura que se produce en un baño adiabático tras la combustión del material a analizar. El incremento de temperatura se emplea para calcular la energía que se desprende en la combustión (ΔH), que se realiza a una temperatura de 25 °C y una presión de 450 psi de oxígeno puro.

A partir de la entalpía de combustión y el análisis elemental de la muestra, se calcula el poder calorífico inferior (PCI):

$$\text{PCI} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) = \Delta H \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) - 10.65 \%N - 22.01 \%S - 52.56 \%H$$

El poder calorífico superior (PCS) se diferencia del PCI en el estado del agua que se forma en la combustión, siendo líquida en el caso de PCS. Por tanto, para calcular el PCS a partir del PCI basta con conocer el calor de vaporización del agua.

Para la determinación del poder calorífico, siempre por duplicado, se emplea una bomba calorimétrica modelo AC-350 de LECO Corporation, que se calibra con ácido benzoico antes del análisis de las muestras.

2.3. Equipos

2.3.1. Termobalanza

Los experimentos de termogravimetría necesarios para el estudio cinético de la descomposición térmica de los diferentes materiales utilizados se llevan a cabo en una termobalanza, que permite medir la variación de la masa de la muestra cuando ésta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Concretamente, se emplean dos termobalanzas: TGA/SDTA851e/SF/1100 de Mettler Toledo y TGA/STA6000 de Perkin Elmer.

Con el objeto de obtener mayor información sobre el mecanismo de inhibición de formación de PCDD/Fs mediante de novo síntesis en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados, se realizan experimentos de termogravimetría acoplada a

espectrometría de masas (TG-MS). Esta técnica ofrece la posibilidad de analizar los gases consumidos o emitidos por la muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

En este caso se utiliza la termobalanza de Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF1600 acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar de Pfeiffer Vacuum (modelo ThermoStar GSD301T), capaz de medir en un rango de masas de hasta 300 uma.

2.3.2. Reactores de alta presión y temperatura

Por un lado, los experimentos de desbromación de placas de circuito impreso utilizando agua subcrítica se realizan en un reactor de alta presión FCF-1 de Zhengzhou Keda Machinery and Instrument Equipment.

Se trata de un reactor discontinuo de tanque agitado donde se pueden llevar a cabo distintos tipos de reacciones químicas, como gas-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido o gas-líquido-sólido, bajo alta presión y temperatura. Este reactor de acero inoxidable 304 permite presiones de trabajo de hasta 9.8 MPa a temperaturas de 350 °C.

Los datos técnicos del reactor se muestran en la Figura 2-4.

Capacidad	1 L
Presión de operación	≤9.8 MPa
Temperatura de operación	≤350 °C
Velocidad de agitación	50-1000 rpm



Figura 2-4. Datos técnicos del reactor FCF-1.

Por otro lado, los experimentos de descloración de cables de PVC utilizando agua subcrítica se llevan a cabo en un reactor de alta presión RS1000-SMH de Ilshin Autoclave. Se trata de un reactor discontinuo con agitación donde se pueden llevar a cabo diferentes reacciones químicas bajo alta presión y temperatura. Este reactor de acero inoxidable 316 ofrece presiones de trabajo de hasta 20 MPa a temperaturas de 350 °C.

Este equipo dispone de un sistema de recogida de muestra de la fase líquida, permitiendo así su recogida durante el experimento.

Los datos técnicos del reactor se muestran en la Figura 2-5.

Capacidad	1 L
Presión de operación	≤ 20 MPa
Temperatura de operación	≤ 350 °C
Velocidad de agitación	~ 350 rpm



Figura 2-5. Datos técnicos del reactor RS1000-SMH.

2.3.3. Reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Los distintos experimentos realizados para la determinación de contaminantes derivados de los procesos de combustión y pirólisis de las mezclas que combinan biomasa y RAEE se llevan a cabo en un reactor horizontal a escala de laboratorio con sistema combinado desplazador-horno.

Este reactor fue diseñado e implementado por miembros del grupo de investigación “Residuos, Energía, Medio Ambiente y Nanotecnología (REMAN)” del Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos de la Universidad de Alicante

con el objetivo de disponer de un sistema que permitiera simular las condiciones de operación en continuo, con mejor control de la relación de oxígeno en los experimentos de combustión y mayor capacidad de entrada de muestra.

Como se observa en la Figura 2-6, el reactor consiste en un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro externo, 1 mm de espesor de pared y 1 m de longitud, donde la muestra es introducida procurando una distribución homogénea.

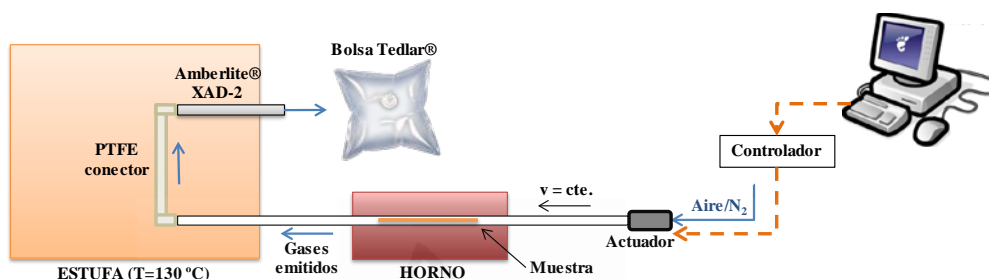


Figura 2-6. Esquema del reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno.

Para facilitar el proceso de alimentación en el reactor se emplean unas navetas de cuarzo de 7 mm de diámetro externo y 70 mm de longitud, dispuestas en serie y de forma consecutiva, sin que exista espacio entre ellas. Este sistema permite descomponer entre 1 y 3 gramos de muestra, en función de la densidad de la misma.

La introducción del reactor en la zona de combustión se realiza mediante un actuador lineal (IAI América Inc.) con capacidad de movimiento de hasta 500 mm y velocidades comprendidas entre 0.1 y 800 mm/s. La reproducibilidad del actuador (± 0.02 mm/s) permite asegurar un caudal homogéneo de alimentación. El actuador está acoplado a un controlador que permite la creación de diferentes programas de desplazamiento, mediante la definición de los puntos inicial y final, así como las velocidades asociadas a las trayectorias entre dichos puntos.

El equipo permite trabajar en paralelo, es decir, el alimento avanza hacia la zona de combustión en el mismo sentido que el aire o nitrógeno, o bien en contracorriente, donde el alimento se mueve en sentido contrario. En cualquier caso, el caudal máximo permitido es 500 mL/min.

La zona de combustión está constituida por un horno tubular horizontal que puede alcanzar 1000 °C de forma controlada. El horno tiene un diámetro interno de 50 mm y una longitud de 350 mm.

Uno de los extremos del tubo está conectado a la entrada de aire o nitrógeno, y el otro a la zona de transferencia, que comprende desde la salida del tubo hasta la zona de muestreo. La zona de transferencia debe encontrarse a 130 °C. Para ello se utiliza una estufa de convección (MMM Group), evitando así que los compuestos semivolátiles condensen.

La zona de muestreo está compuesta por un tubo de cuarzo lleno de resina adsorbente, donde se retienen los compuestos semivolátiles y PCDD/Fs, y una bolsa Tedlar, donde se retienen los compuestos volátiles.

Las conexiones de los tubos de cuarzo son complicadas al tratarse de un material muy frágil. Por tanto, para garantizar la estanqueidad del sistema se emplean conexiones tipo Swagelok con férulas de grafito en la zona de combustión, así como sus equivalentes en teflón en las zonas de baja temperatura. Además, se realiza una prueba de estanqueidad del sistema antes de cada experimento.

2.3.4. Reactor horizontal de laboratorio (AOX)

Los experimentos realizados para analizar la formación de contaminantes en el proceso de pirólisis de placas de circuito impreso y cables de PVC, antes y después del pretratamiento a alta presión y temperatura, se llevan a cabo en un reactor horizontal de cuarzo a escala de laboratorio situado dentro de un horno, que forma parte del equipo AOX Euroglas 1600.

Como se observa en la Figura 2-7, el reactor es un tubo cilíndrico de cuarzo de 25 mm de diámetro interno y 290 mm de longitud en la zona que se encuentra a alta temperatura, y 6 mm de diámetro interno y 50 mm de longitud en la salida. El volumen interior del reactor es de 132 cm³.

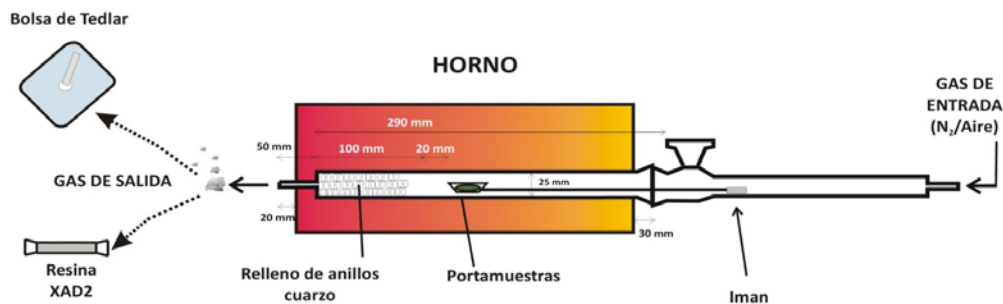


Figura 2-7. Esquema del reactor horizontal de laboratorio.

En la parte final del reactor se introduce un relleno de anillos Raschig de cuarzo para favorecer la mezcla de los productos de descomposición primaria de la muestra, así como la formación de nuevos productos mediante reacciones secundarias que puedan tener lugar entre los compuestos gaseosos.

El horno está constituido por una serie de resistencias eléctricas que rodean la cavidad en la que se introduce el reactor de cuarzo, permitiendo calentar éste a la temperatura deseada.

El primer paso para llevar a cabo un experimento, una vez encendido el equipo, es colocar la muestra en un portamuestras situado en un extremo de una varilla. En el extremo opuesto, la varilla tiene un imán unido a un desplazador magnético, que permite el desplazamiento de todo el conjunto hacia el interior del horno. Las velocidades de alimentación se encuentran en un rango de 0.05 y 20 mm/s.

Seguidamente se cierra el sistema para evitar la entrada del aire exterior y se hace circular el caudal deseado de nitrógeno. En este caso, el sistema se purga con nitrógeno al menos durante 1 hora antes de la realización del experimento. A continuación, se fija la temperatura nominal y el flujo de gas correspondiente, esperando el tiempo suficiente hasta que ambos parámetros se hayan estabilizado.

El equipo permite programar el proceso, fijando la velocidad de alimentación, el tiempo de residencia y la velocidad de salida de la muestra.

2.4. Métodos experimentales

2.4.1. Experimentos de termogravimetría

En primer lugar, en el estudio cinético de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), se llevan a cabo nueve experimentos dinámicos de termogravimetría a tres velocidades de calefacción distintas (5, 10 y 20 °C/min) desde 30 hasta 900 °C, empleando tres atmósferas de reacción (N_2 , $N_2:O_2$ 9:1 y $N_2:O_2$ 4:1). Para cada experimento, la masa inicial de muestra es de 8 mg y el flujo total de gas portador es de 100 mL/min.

En segundo lugar, para el estudio termogravimétrico de los residuos sólidos obtenidos tras los pretratamientos a alta presión y temperatura, se realizan seis experimentos dinámicos de termogravimetría a tres velocidades de calefacción distintas (5, 10 y 20 °C/min) variando la atmósfera de reacción (N_2 y $N_2:O_2$ 4:1). El flujo total de gas es de 100 mL/min y el rango de temperaturas estudiado es de 30 a 900 °C. Para cada experimento, la masa inicial de muestra es de 8 mg.

Por último, en el estudio termogravimétrico para la obtención del modelo cinético de la degradación térmica de cenizas volantes sintéticas en presencia de diferentes inhibidores, se llevan a cabo tres experimentos dinámicos de termogravimetría a diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min) en atmósfera oxidante ($N_2:O_2$ 4:1) desde 30 a 950 °C. La masa inicial de muestra empleada es de 8 mg y el flujo total de gas portador de 100 mL/min. En este último estudio también se realiza el análisis de los compuestos producidos durante dicha degradación térmica mediante TG-MS. La descomposición térmica de 8 mg de muestra se lleva a cabo en condiciones pirolíticas, empleando He como gas portador, con un flujo total de gas portador de 100 mL/min. La muestra se calienta desde 30 hasta 950 °C con una velocidad de calefacción constante de 20 °C/min.

El buen funcionamiento de la termobalanza se comprueba mediante la realización de un experimento de pirólisis (N_2) de Avicel Celulosa a una velocidad de calefacción de 5 °C/min, calculando las constantes cinéticas de la degradación térmica a partir de

los datos experimentales de pérdida de masa. Estas constantes calculadas se comparan con las obtenidas por Gronli y col.⁸⁶, obteniendo un resultado satisfactorio.

2.4.2. Experimentos de alta presión y temperatura

Antes de detallar las condiciones de los experimentos realizados para evaluar la eficacia del pretratamiento de diferentes RAEE con agua a alta presión y/o temperatura, es necesario exponer los parámetros que controlan dicho proceso:

- **Temperatura del proceso:**

La temperatura es el factor más influyente por dos razones:

1. La constante dieléctrica del agua disminuye al aumentar la temperatura: el agua se convierte en un disolvente eficaz para los compuestos orgánicos y, además, es completamente miscible con gran cantidad de gases, incluido el oxígeno.
2. Se favorece la reacción de radicales libres al aumentar la temperatura: el sistema puede aportar la energía necesaria para romper los enlaces del polímero y dar lugar a la formación de radicales libres.

Por consiguiente, la eficacia del proceso aumenta con la temperatura.

- **Tiempo de reacción:**

La eficacia del proceso con agua a alta presión y/o temperatura aumenta con el aumento del tiempo de reacción.

2.4.2.1. Experimentos de desbromación

Para evaluar la eficacia del proceso de desbromación de placas de circuito impreso, se realizan experimentos a tres temperaturas diferentes (225 °C, 250 °C y 275 °C) durante 180 minutos, utilizando 100 g de muestra y 500 mL de agua.

La presión alcanzada en el reactor corresponde a la presión de vapor del agua a la temperatura de los experimentos. En este caso, la presión alcanza los 2.5 MPa a 225 °C, 4.0 MPa a 250 °C y 6.0 MPa a 275 °C.

De esta manera, según Xing y Zhang⁸⁷, se garantiza que el tiempo de reacción y la relación sólido:líquido (S/L) no son factores limitantes del proceso.

Una vez finalizado el proceso, el sólido se separa del líquido mediante filtración y se deja secar a temperatura ambiente durante 48 h. El contenido en bromo de los residuos obtenidos, así como del líquido resultante se analiza por cromatografía iónica.

2.4.2.2. Experimentos de descloración

Para determinar la eficacia del proceso de descloración de cables de PVC, se llevan a cabo experimentos a tres temperaturas diferentes (200 °C, 250 °C y 300 °C) durante 180 minutos, manteniendo una relación S/L igual a 1:5 g/mL. Como se ha comentado anteriormente, se trabaja de forma que el tiempo de reacción y la relación S/L no sean factores limitantes del proceso.

El reactor RS1000-SMH de Ilshin Autoclave, como se ha comentado anteriormente, permite recoger muestra líquida durante el experimento, por lo que, una vez alcanzada la temperatura de consigna, se toman muestras de la fase líquida cada hora durante toda la duración del experimento. Además, se recoge la fase líquida resultante después de dejar enfriar el reactor durante 24 h. Estas muestras líquidas se analizan mediante cromatografía iónica para determinar su contenido en cloro.

Los residuos sólidos obtenidos tras el tratamiento se secan a 105 °C en una estufa hasta alcanzar un peso constante. Dichos residuos se caracterizan mediante análisis elemental, análisis de fluorescencia y determinación del poder calorífico.

2.4.3. Experimentos en reactores de laboratorio

Antes de detallar las condiciones de los experimentos realizados para el análisis de contaminantes producidos en los procesos de descomposición térmica, es necesario exponer los conceptos de tiempo de residencia y relación de oxígeno.

- Tiempo de residencia:

El tiempo de residencia de los gases se calcula tanto para el volumen total de reactor (τ_{reactor}) como para la zona de máxima temperatura (τ_{Tmax}), considerando los perfiles

de temperatura en el equipo. Se ha simplificado considerando que los gases y volátiles formados en la descomposición de la muestra no aumentan en una cantidad considerable el flujo de entrada de gas al reactor.

$$\tau = \int_0^{L_f} \frac{dV}{Q} = \frac{S \cdot P}{n \cdot R} \int_0^{L_f} \frac{dx}{T} = \frac{S \cdot T_n}{Q_n} \int_0^{L_f} \frac{dx}{T}$$

donde:

Q = caudal volumétrico medido en un diferencial de volumen dV (m³/s).

S = sección del volumen considerado del reactor (m²).

n = moles totales de gas (mol).

P = presión total (1 atm).

Q_n = caudal volumétrico medido a la temperatura T_n a la salida del reactor (25 °C).

x = posición en el interior del horno a una temperatura T (m).

El flujo de gas (aire sintético o nitrógeno) se introduce paralelamente al movimiento de la muestra con un caudal de 500 mL/min en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno y 300 mL/min en el reactor horizontal AOX, medidos a 25 °C y 1 atm.

- Relación de oxígeno (λ):

Un parámetro importante en los procesos de combustión es la relación de oxígeno (λ), que se define como la relación entre la cantidad de oxígeno utilizado y la cantidad de oxígeno estequiométrico necesario para obtener una combustión completa.

Este parámetro se puede evaluar teniendo en cuenta la composición elemental de la muestra, la cantidad de muestra utilizada y el caudal de aire.

En base a la reacción general de combustión de un residuo que contiene C, H, N, O, S, Cl y/o Br (véase apartado 1.4.3.1 de la página 47), la expresión matemática que define λ queda como:

$$\lambda = \frac{m_{O_2 real}}{m_{O_2 esteq}} = \frac{m_{aire} \cdot \% O_{en\ aire}}{m_{muestra} \cdot \left(\frac{\% C}{12} + \frac{1}{4} \left(\% H - \frac{\% Cl}{35.5} - \frac{\% Br}{79.9} \right) + \frac{\% S}{32} - \frac{\% O}{32} \right) \cdot 32}$$

donde:

m_{aire} = caudal másico de aire (g/s).

% O_{en aire} = porcentaje en peso de oxígeno en el aire.

% C, % H, % Cl, % Br, % S y % O = porcentajes en peso de carbono, hidrógeno, cloro, bromo, azufre y oxígeno en la muestra, respectivamente.

m_{muestra} = caudal másico de muestra (g/s) = $M_{\text{muestra}} \cdot (v/L)$.

siendo M_{muestra} la cantidad de muestra introducida en el reactor (g), v la velocidad de introducción de la navecilla (m/s) y L la longitud de la navecilla (m).

Los valores que dividen a los porcentajes corresponden al producto del peso atómico y el coeficiente estequiométrico de la reacción de combustión de cada elemento.

El caudal de aire es conocido, la composición elemental de la muestra se obtiene a partir de los análisis de caracterización de la muestra y el caudal másico de entrada de muestra al horno se calcula suponiendo que la muestra se quema siguiendo un frente perfectamente definido.

Un valor de $\lambda < 1$ implica condiciones de oxígeno subestequiométricas, mientras que un valor de $\lambda > 1$ supone la existencia de un exceso de oxígeno. Un valor de $\lambda = 0$ implica ausencia de oxígeno y corresponde a los experimentos de pirólisis.

2.4.3.1. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Para el análisis de contaminantes generados en la pirólisis y combustión de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), se realiza una serie de experimentos en diferentes atmósferas (N₂ y aire) a una temperatura nominal del horno de 850 °C con un flujo de gas portador de 500 mL/min (25 °C y 1 atm), así como los correspondientes blancos previos a cada experimento.

La velocidad de introducción de la muestra, así como la masa inicial de la misma, que varía entre 1 y 1.5 g, se ajustan para conseguir relaciones de oxígeno (λ) iguales a 0 (pirólisis), 0.17, 0.50 y 0.70.

Los experimentos de combustión se llevan a cabo con un valor de λ inferior a 1 para favorecer la formación de compuestos de combustión incompleta, con el objetivo de simular el sistema en condiciones desfavorables y de mala combustión.

Se realiza un único experimento para cada condición experimental, permitiendo analizar los contaminantes que se exponen a continuación:

- Compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles), recogidos en una bolsa Tedlar®.
- Compuestos semivolátiles (PAHs, ClPhs, ClBzs y BrPhs) y PCDD/Fs, adsorbidos en un lecho fijo de resina poliaromática Amberlita® XAD-2 situado a la salida del reactor. Dicha resina se lava previamente mediante tres extracciones sólido-líquido consecutivas con metanol, diclorometano y tolueno en el extractor ASE® 100 y se deja secar a temperatura ambiente.

2.4.3.2. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio (AOX)

Para el análisis de las emisiones generadas en la pirólisis de los residuos sólidos obtenidos tras el pretratamiento a alta presión y temperatura con agua subcrítica, se llevan a cabo experimentos de pirólisis a una temperatura nominal del horno de 850 °C con un flujo constante de nitrógeno de 300 mL/min (25 °C y 1 atm). La velocidad de introducción de la muestra es de 0.5 mm/s.

Para los residuos obtenidos tras la desbromación de placas de circuito impreso, se emplean aproximadamente 100 mg de muestra, que es sometida al tratamiento térmico durante 25 minutos, recogiendo las emisiones gaseosas durante dicho tiempo.

Para los residuos obtenidos tras la descloración de cables de PVC, se utilizan 25 mg de muestra, que es sometida al tratamiento térmico durante 10 min, recogiendo las emisiones gaseosas durante dicho tiempo.

Para cada condición experimental se realizaron dos repeticiones, en función del tipo de compuestos a analizar y las diferentes técnicas de muestreo:

Muestreo de haluros de hidrógeno y gases ácidos

La captación de las emisiones de bromo y cloro inorgánico durante los experimentos de pirólisis a 850 °C se realiza haciendo borbotear los gases de salida del reactor a través de cuatro borbotadores en serie. Los dos primeros contienen una disolución de ácido sulfúrico (0.1 N) y los otros dos contienen una disolución de hidróxido de sodio (0.1 N), según el método 26⁸⁸. Dichas disoluciones permiten recoger los haluros de hidrógeno y los gases halógeno, respectivamente.

La aspiración de los gases a través de los borbotadores se realiza con ayuda de una bomba peristáltica Heidolph a un caudal constante de 300 mL/min (el mismo caudal de entrada de gas al reactor).

Las disoluciones resultantes se analizan mediante cromatografía iónica, empleando un cromatógrafo iónico con autosupresión química DX500 de Dionex.

Muestreo con resina Amberlita® XAD-2

Para la recogida de los compuestos semivolátiles, con puntos de ebullición superiores a 130 °C, se hace pasar los gases a través de un lecho fijo de resina poliaromática Amberlita® XAD-2, acondicionada del mismo modo que se indica en el apartado anterior.

La resina se encuentra en el interior de un tubo de cuarzo en cuyos extremos se introduce lana de vidrio como soporte. Este tubo se conecta a la salida del reactor gracias a la boca esmerilada de uno de sus extremos.

2.5. Métodos analíticos empleados

2.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra frente a la temperatura o el tiempo, cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede ser dinámico donde la temperatura va aumentando de forma lineal, isoterma donde la

temperatura se mantiene constante durante todo el experimento o cualquier combinación de ambos.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas más empleadas para el estudio de las reacciones primarias de la descomposición térmica de sólidos. Además del TGA, se puede llevar a cabo el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) que permite determinar la velocidad de cambio de la masa en función del tiempo o de la temperatura (corresponde a la primera derivada de la curva termogravimétrica) y se suele representar simultáneamente, ya que la observación de la DTG facilita la resolución de las curvas termogravimétricas complejas.

Estas técnicas proporcionan información acerca de las propiedades termofísicas del material, pero no permiten el análisis e identificación de los compuestos producidos.

La interpretación de los datos obtenidos mediante estas técnicas proporciona información acerca de la composición del material, así como de la cinética de su descomposición térmica (número de procesos fisicoquímicos que tienen lugar, parámetros cinéticos, etc.). Esta información es esencial a la hora de diseñar reactores de pirólisis o combustión destinados a la generación de nuevos compuestos químicos o al aprovechamiento energético⁸⁹.

2.5.1.1. Determinación de parámetros cinéticos

La descomposición térmica de un material es un proceso complejo que puede comprender multitud de reacciones químicas. Para simplificar, la cinética del proceso se puede simular mediante modelos pseudomecanísticos, considerando que pueden formarse los siguientes productos:

- **Sólidos:** residuo no volátil con un alto contenido en carbón.
- **Líquidos:** mezclas de compuestos de elevado peso molecular, volátiles a la temperatura de descomposición, pero líquidos a temperatura ambiente.
- **Gases:** productos de bajo peso molecular, volátiles tanto a la temperatura de descomposición como a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta que en una termobalanza no es posible distinguir entre las fracciones correspondientes a gases y líquidos, ambas volátiles a la temperatura de descomposición, éstas se agrupan en una sola fracción. Así, en los modelos propuestos se considera que únicamente intervienen sólidos y volátiles.

La expresión genérica empleada para los modelos de descomposición térmica es:

$$\text{Sólido} \rightarrow (1 - v) \text{ Residuo} + v \text{ Volátiles}$$

donde:

$1 - v$ = coeficiente de rendimiento del residuo (kg de residuo formado/kg de sólido reaccionado).

v = coeficiente de rendimiento de los volátiles (kg de volátiles formado/kg de sólido reaccionado).

Considerando una cinética de orden n , la ley cinética de descomposición del sólido (S) se puede expresar como:

$$\frac{dw_s}{dt} = -kw_s^n$$

donde:

w_s = fracción másica de sólido no reaccionado a un tiempo t .

k = constante cinética.

n = orden de reacción.

La constante cinética puede expresarse según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

donde:

k_0 = factor pre-exponencial.

E = energía de activación aparente.

Sin embargo, como en la termobalanza no es posible diferenciar entre el sólido no reaccionado (S) y el residuo formado (R), la ecuación cinética se plantea en términos de fracción másica de sólido total (w):

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw_S}{dt} + \frac{dw_R}{dt} = -k_S w_S^n + (1 - v)k_S w_S^n = -v \cdot k_S w_S^n$$

donde:

w_R = fracción másica de residuo formado a un tiempo t.

Considerando las siguientes relaciones:

$$w = w_S + w_R = w_S + (1 - w_S) \cdot (1 - v)$$

$$w_\infty = (1 - v)$$

donde:

w_∞ = fracción másica final del experimento.

La ecuación cinética queda:

$$\frac{dw}{dt} = -(1 - w_\infty) \cdot k_S \left(\frac{w - w_\infty}{1 - w_\infty} \right)^n = -k_S' (w - w_\infty)^n$$

En ocasiones resulta muy útil expresar la ecuación cinética en función del grado de conversión de la reacción (α), que se define como:

$$\alpha = \frac{1 - w}{1 - w_\infty}$$

Si se expresa la ecuación cinética en función del factor de conversión, queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_S'' (1 - \alpha)^n$$

En función de la naturaleza de la muestra (homogénea o heterogénea), la forma de las curvas termogravimétricas o bien de la información de los productos generados durante la descomposición, se pueden plantear distintos esquemas de reacciones (en paralelo, competitivas, en serie, etc.).

Una vez planteado el modelo de descomposición y sus ecuaciones cinéticas, el siguiente paso es resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y para ello los métodos de integración numérica, tales como el método de Runge-Kutta o Euler, son muy útiles y fáciles de implementar en Excel. Partiendo de unos parámetros cinéticos supuestos inicialmente, se integran numéricamente las ecuaciones diferenciales, tras lo que se comparan las curvas calculadas con las experimentales mediante una función objetivo que es optimizada hasta encontrar el conjunto de valores de los parámetros cinéticos que mejor simulen el comportamiento experimental observado.

En el artículo I, con el objetivo de disminuir la interrelación entre el factor pre-exponencial, la energía de activación y el orden de reacción, se optimiza una constante de velocidad modificada, cuya expresión fue propuesta por Martín-Gullón y col.⁹⁰:

$$k^* = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{max}}\right) (0.64)^n$$

siendo T_{max} la temperatura donde la velocidad de descomposición es máxima.

Dado el desplazamiento natural de las curvas de termogravimetría a temperaturas mayores al aumentar la velocidad de calefacción, sólo los modelos capaces de explicar este desplazamiento de la curva de TG con la velocidad de calefacción, sin cambiar los parámetros cinéticos, pueden ser considerados como potencialmente correctos. No obstante, si las velocidades de calefacción son muy elevadas podrían no tenerse en cuenta en el modelo efectos significativos en la transmisión de calor del proceso.

En cualquier caso, los modelos cinéticos obtenidos deben ser considerados como modelos de correlación de datos y no pretenden ser modelos mecanísticos.

2.5.2. Termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS)

Utilizando la termogravimetría acoplada a la espectrometría de masas (TG-MS) se observa simultáneamente la evolución de la masa de una muestra y se analizan los compuestos emitidos por dicha muestra cuando es sometida a cierta temperatura en una atmósfera controlada.

La espectrometría de masas es una técnica analítica instrumental de alta sensibilidad capaz de identificar cualitativa y cuantitativamente cualquier tipo de mezclas de compuestos. Se basa en convertir los componentes de una muestra en iones gaseosos, que se mueven rápidamente en presencia de un campo magnético y se separan en función de su relación masa/carga (m/z).

Las etapas que tienen lugar en el espectrómetro de masas son:

- 1) Generación de iones en fase gaseosa mediante la ionización de la muestra.
- 2) Aceleración de los mismos por efecto de un campo magnético.
- 3) Separación en función de su relación m/z .
- 4) Detección de los iones.

En el apartado 2.5.4.5. se explica de manera detallada el fundamento de la medida de los espectrómetros de masas.

En los experimentos de TG-MS realizados en estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de PCDD/Fs en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados se emplea una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF1600 acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar de Pfeiffer Vacuum (modelo ThermoStar GSD301T), como ya se ha comentado anteriormente. Los iones (m/z) que se analizan son: 16, 17, 18, 27, 30, 34, 41, 43, 44, 45, 48 y 64, correspondientes a compuestos normalmente encontrados en el proceso de descomposición térmica de las muestras de cenizas modelo con inhibidores.

2.5.3. Análisis de gases y volátiles recogidos en bolsas Tedlar®

Las muestras gaseosas recogidas en bolsas Tedlar® se analizan directamente por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) y cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

2.5.3.1. Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD)

El detector de conductividad térmica (TCD) se emplea para cuantificar los gases permanentes (CO , CO_2 , H_2 , N_2 y O_2). Este detector compara la conductividad térmica de una corriente gaseosa que contiene los compuestos a analizar con la de una

corriente de referencia de gas portador (He). La diferencia de conductividades entre ambas corrientes indica la presencia de compuestos que se van reflejando en forma de picos con intensidades proporcionales a las concentraciones de los compuestos detectados que van saliendo a distintos tiempos.

Durante el desarrollo de la investigación se utiliza el cromatógrafo de gases Agilent 7820A GC equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Dicho equipo consta de dos columnas conectadas entre sí por una válvula neumática de seis vías (véase Figura 2-8):

- Columna 1: HayeSep Q 80/100 (2.44 m x 2 mm), cuya fase estacionaria es de estireno/divinilbenceno de baja polaridad. Se emplea para la separación del CO₂ de la mezcla de gases.
- Columna 2: Molecular Sieve 5A 80/100 (1.83 m x 2 mm). Es una columna de tamiz molecular que permite la separación de H₂, N₂, O₂ y CO.

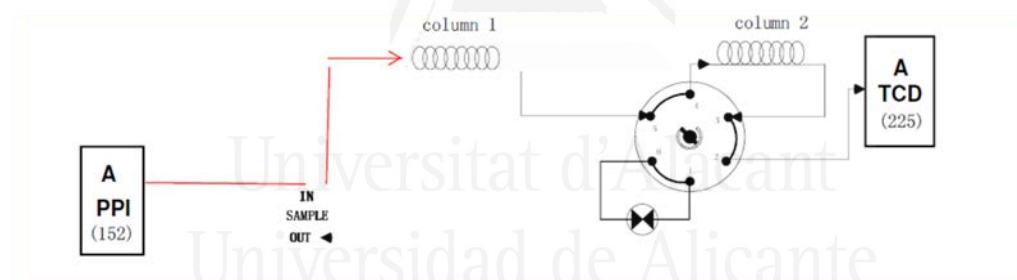


Figura 2-8. Esquema de funcionamiento del GC-TCD Agilent 7820A.

Inicialmente la válvula se encuentra en la posición mostrada en el esquema. Tras haber inyectado la muestra, a un tiempo de 1.6 min, se cambia automáticamente la polaridad del detector de positivo a negativo y sale el primer pico, correspondiente al H₂. A un tiempo de 2.5 min se vuelve a cambiar la polaridad y se acciona la válvula de 6 vías para que cambie de posición. En esta nueva posición el primer compuesto (CO₂) que sale de la columna 1 va directamente al detector, sin pasar por la columna 2. A un tiempo de 4.6 min se acciona de nuevo la válvula volviendo a la posición inicial, así el resto de los compuestos (O₂, N₂ y CO en ese orden) pasan a través de ambas columnas.

Las condiciones cromatográficas empleadas se muestran en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Condiciones de análisis de gases mediante GC-TCD.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Splitless
Volumen de inyección	1 mL
Temperatura del inyector	200 °C
Temperatura del detector	200 °C
Temperatura del horno	60 °C
Tiempo total de análisis	20 min
Flujo de He en las columnas	45 mL/min

La identificación y cuantificación de los distintos compuestos analizados es posible gracias a la realización previa de calibrados con patrones de dichos compuestos suministrados en mezclas por Supelco. Para cada uno de estos compuestos se determina su tiempo de retención y un factor de respuesta (FR), calculado como la pendiente de la recta de calibrado que relaciona las distintas cantidades inyectadas de cada compuesto frente a las áreas de los picos cromatográficos.

La identificación de los compuestos en las muestras se lleva a cabo comparando los tiempos de retención con los obtenidos en el calibrado y para su cuantificación se utilizan los factores de respuesta obtenidos en el calibrado. La integración de los picos cromatográficos se realiza con el programa informático Agilent OpenLAB Data Analysis.

2.5.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)

El detector de ionización de llama (FID) se basa en la ignición en una pequeña llama del efluente de la columna mezclado con hidrógeno y aire. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se queman a la temperatura de una llama H_2 /aire, producen iones y electrones que conducen la electricidad a través de la llama. Se aplica una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama y se mide la corriente resultante.

Este detector es sensible a los compuestos con enlaces C-H, por lo que todos los hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición (C_1 - C_6), benceno, tolueno y xilenos son analizados mediante esta técnica.

Se utiliza un cromatógrafo Shimadzu GC-17A, con una columna capilar Alúmina-KCl Plot (30 m x 0.32 mm) de Supelco, empleando He como gas portador.

Las condiciones de operación de este cromatógrafo se muestran en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2. Condiciones del análisis de gases mediante GC-FID.

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:10	
Volumen de inyección		250 µL	
Temperatura del inyector		150 °C	
Temperatura del detector		210 °C	
Flujo de He en la columna		1.2 mL/min	
Rampa de temperatura del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
0	35	2.5	2.5
5	180	30	61.5

De forma análoga a lo comentado para el GC-TCD, se realiza un calibrado previo con patrones de mezclas gaseosas (Supelco) con hidrocarburos de diferente naturaleza: alcanos, alquenos y alquinos (C_1 - C_6).

La identificación y cuantificación de los picos de los distintos compuestos analizados se realiza en base a los tiempos de retención y a los factores de respuesta obtenidos en el calibrado.

La integración de los picos cromatográficos se realiza empleando el programa informático ChemStation.

2.5.4. Análisis de compuestos semivolátiles recogidos en resina

Todos estos compuestos se analizan a partir de una misma muestra de resina, siendo común el proceso de pretratamiento, no así el análisis, identificación y cuantificación de cada uno de ellos.

2.5.4.1. Adición de patrón interno

Los patrones internos se añaden a la muestra previamente a su extracción sólido-líquido. Estos patrones permiten la posterior cuantificación de los compuestos analizados.

Los patrones internos añadidos a la resina son los siguientes:

- 5 µL de la disolución Internal Standard MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers) de 4000 µg/mL para el análisis de los 16 PAHs prioritarios y otros semivolátiles. Este patrón contiene una mezcla de 6 compuestos aromáticos deuterados en diclorometano: 1,4-diclorobenceno-d4, naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 y perileno-d12, según el método 8270D⁹¹.
- 10 µL de patrón interno MCBS (Wellington Laboratories) de 100 µg/mL para el análisis de ClBzs. Está compuesto por 6 ClBzs marcados isotópicamente con ¹³C en isooctano.
- 10 µL de patrón interno MCPS (Wellington Laboratories) de 100 µg/mL para el análisis de ClPhs. Este patrón contiene 5 ClPhs marcados isotópicamente con ¹³C en isooctano.
- 100 µL de patrón interno MBRPS (Wellington Laboratories) de 5 µg/mL para el análisis de BrPhs. Este patrón contiene una mezcla de 5 BrPhs marcados isotópicamente con ¹³C disueltos en tolueno.

2.5.4.2. Extracción sólido-líquido

El proceso de extracción de las muestras de resina se lleva a cabo en un extractor ASE® 100 (Accelerated Solvent Extractor). En este equipo se consigue la extracción

de los compuestos de interés en un corto periodo de tiempo y con un bajo consumo de disolventes, gracias a la combinación de elevada temperatura y presión.

La Agencia de Protección del Medio Ambiente Norteamericana (US EPA) recoge en su método 3545 ⁹² las condiciones recomendadas para este tipo de extracción en el caso de PCBs, pesticidas organoclorados y fosforados, compuestos semivolátiles, PAHs y dioxinas y furanos. Además, existen estudios de optimización ⁹³ en cuanto a las condiciones de temperatura y disolventes empleados, ya que la recuperación de especies durante la extracción depende fuertemente de estas dos variables.

Siguiendo las recomendaciones de la bibliografía y del fabricante (www.dionex.com), se determinan las condiciones de extracción para los compuestos analizados en este estudio. Para extraer las muestras se emplea una mezcla diclorometano/acetona al 50 % en volumen.

En la Tabla 2-3 se muestran los parámetros de operación del método de extracción.

Tabla 2-3. Condiciones de extracción de semivolátiles en el equipo ASE® 100.

Parámetros del método de extracción	
Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	100 °C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	1
Tiempo de ciclo	5 min
Tiempo de purga	100 s

La muestra sólida a extraer se sitúa en el interior de una celda de extracción donde previamente se ha puesto un filtro y una capa de tierra de diatomea. Una vez trasvasada la resina a la celda, se procede a la adición de los patrones internos comentados anteriormente y seguidamente, se añade otra capa de tierra de diatomea. La tierra de diatomea, además de servir como relleno (lo que supone un ahorro de disolvente), actúa como agente higroscópico y filtro.

Una vez cerrada la celda, ésta se introduce en el equipo ASE® 100 y se ejecuta el programa de extracción deseado, el extracto es recogido en botellas de 250 mL de capacidad en el punto de recolección de muestra.

2.5.4.3. Concentración en rotavapor y con corriente de N₂

Posteriormente, el extracto se concentra en un rotavapor Büchi modelo R210/V hasta un volumen final de 1 mL. A continuación, la muestra se trasvasa a un vial de cromatografía para proceder a la concentración con una corriente suave de N₂ en un evaporador múltiple de Pasvial hasta llevarla a un volumen de 1.5 mL.

2.5.4.4. Adición de patrón de recuperación

Previamente al análisis mediante cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS), se añaden 3 µL de antraceno-d₁₀ de concentración 2000 µg/mL en diclorometano (AccuStandard Inc.), que se utiliza para calcular el porcentaje de recuperación de los patrones internos a lo largo del proceso.

2.5.4.5. Cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas

La espectrometría de masas (MS) es probablemente la técnica analítica de aplicación más general, ya que permite suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos e inorgánicos en muestras complejas, determinar estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas, obtener las relaciones isotópicas de los átomos de los componentes de las muestras o incluso determinar la estructura y composición de superficies sólidas.

En la Figura 2-9 se muestran los componentes principales de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

La muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases, donde tiene lugar la separación de los analitos en función de su grado de interacción con la fase estacionaria de la columna cromatográfica empleada. A continuación, la fuente de ionización del espectrómetro de masas convierte cada uno de los componentes de la muestra en un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos) mediante bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de su relación masa/carga (m/z), para finalmente convertirse en una señal eléctrica en el detector.

El detector de espectrometría de masas es sensible a todos los compuestos y mide las masas en las que se fraccionan los compuestos. Los espectrómetros de masas precisan de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento.

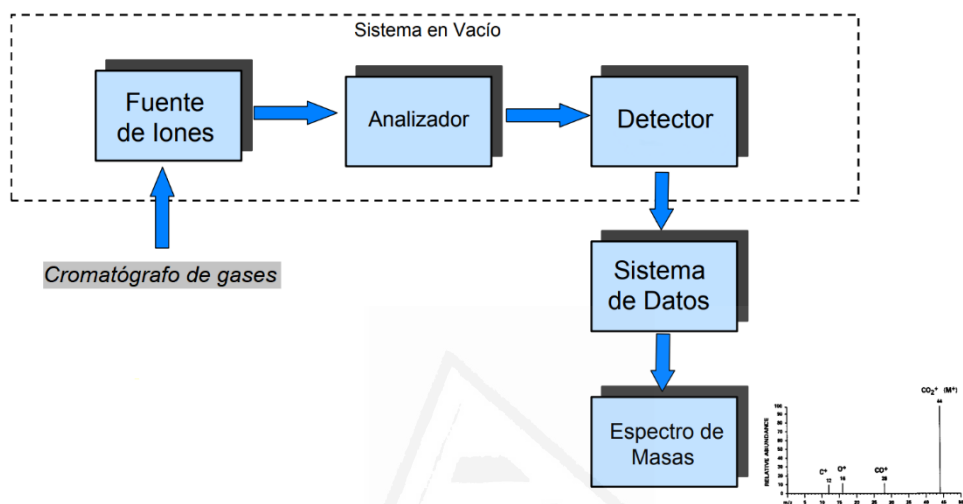


Figura 2-9. Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).

El detector de espectrometría de masas puede monitorizar la señal de unos determinados iones (modo SIR) o la suma de todos los iones en un rango de masas especificado (SCAN). Cuando se dispone de patrones de los compuestos a analizar se trabaja en modo SIR, ya que de esta manera se evitan posibles interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención, aumentando así considerablemente la sensibilidad del análisis. En caso contrario, se utiliza el modo SCAN, considerando que el detector responde en función de la cantidad total de compuesto ionizado que le llega y que todos los compuestos ionizan de igual manera al nivel de descarga aplicado (70 eV).

El equipo empleado para analizar los compuestos semivolátiles es un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

2.5.4.6. Análisis de PAHs y otros compuestos semivolátiles

Para el análisis de los 16 PAHs prioritarios establecidos por la US EPA, así como para el resto de los compuestos semivolátiles, se utiliza una columna capilar Agilent HP-5 MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) y la detección en modo SCAN, ya que este modo permite analizar en el mismo cromatograma tanto los 16 PAHs prioritarios como otros compuestos semivolátiles detectados. El resto de condiciones de operación, según las recomendaciones del método 8270D⁹¹, se muestra en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4. Condiciones del análisis de PAHs y otros semivolátiles mediante HRGC-MS.

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:25	
Volumen de inyección		1 µL	
Temperatura del inyector		250 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de temperatura del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	40	5	5
12	290	6	31.8
20	320	10	43.3
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SCAN (35 - 550 uma)	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

El análisis de los cromatogramas de los compuestos semivolátiles se lleva a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation.

En el caso de los 16 PAHs, se prepara una recta de calibrado a partir de distintas disoluciones con los patrones de los compuestos a analizar y los patrones internos deuterados, variando la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos.

La identificación de estos compuestos en las muestras se realiza por búsqueda de su ion principal y por comparación con los tiempos de retención de estos compuestos en los cromatogramas de los patrones.

Para su cuantificación se emplea el método del patrón interno, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Este método consiste en calcular el valor de la relación entre el área del ion principal de un compuesto i y el área del patrón deuterado (PI) más cercano (A_i/A_{PI}) frente a la relación entre las masas de dichos compuestos (m_i/m_{PI}) para cada punto del calibrado y cada compuesto, obteniendo así los factores de respuesta para cada compuesto (FR_i), definidos por la siguiente expresión:

$$FR_i = \frac{A_i/A_{PI}}{m_i/m_{PI}}$$

donde:

A_i = área del ion principal del compuesto i .

A_{PI} = área del ion principal del patrón interno PI más cercano.

m_i = masa del compuesto i .

m_{PI} = masa del patrón interno PI más cercano.

Como criterio de aceptación del calibrado, se calculan los factores de respuesta medios y su desviación estándar relativa (RSD), que debe ser menor o igual al 15 % para cada analito⁹¹, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$FR_{\text{medio}} = \overline{FR} = \frac{\sum_{j=1}^n FR_j}{n} \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n FR_j^2}{n}} \quad RSD = \frac{SD}{\overline{FR}} \cdot 100$$

Siendo j el número de puntos del calibrado ($j=1 \dots n$).

Una vez determinado el factor de respuesta para cada compuesto mediante el calibrado, el cálculo de la masa (m_i) de un compuesto en una muestra es inmediato, puesto que en el cromatograma correspondiente se determinan las áreas (A_i y A_{PI}) y, además, la cantidad de patrón añadida a la muestra (m_{PI}) es conocida.

La identificación de los compuestos semivolátiles de los que no se dispone de patrón se realiza por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de

estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos NIST, escogiendo el compuesto que presenta un espectro de mayor similitud.

Sin embargo, los compuestos con espectros de masas similares son difíciles de diferenciar haciendo uso únicamente de la comparación con la base de datos. En estos casos se necesita el uso de criterios adicionales de identificación, tales como los puntos de ebullición disponibles de los compuestos que dan una idea sobre la volatilidad de los mismos y la correlación entre cromatogramas a distintas temperaturas.

La cuantificación de estos compuestos se realiza considerando que el factor de respuesta de un compuesto relativo al patrón interno deuterado correspondiente tiene el valor de la unidad, es decir, que el detector responde de igual manera al compuesto deuterado (en gramos por unidad de área) que al analito:

$$FR = 1 = \frac{A_{Ti}/A_{TPI}}{m_i/m_{PI}}$$

donde:

A_{Ti} = área total del compuesto i.

A_{TPI} = área total del patrón interno (PI) más cercano.

A partir de la ecuación anterior el cálculo de la masa de un compuesto (m_i) es análogo a lo explicado anteriormente, teniendo en cuenta que en este caso las áreas corresponden al área total de cada pico, no al área del ion principal. Debido a que en realidad el HRGC-MS no responde igual a todos los compuestos y para mejorar la precisión de la cuantificación, en lugar de utilizar la relación A_{TPI}/m_{PI} del patrón interno más cercano, se interpola entre las relaciones A_{TPI}/m_{PI} de los patrones internos anterior y posterior, calculándose para cada compuesto una relación intermedia en función de la proximidad de su tiempo de retención con respecto a los de los patrones internos anterior y posterior, suponiendo una variación lineal.

2.5.4.7. Análisis de ClBzs, ClPhs y BrPhs

Para el análisis de estos compuestos se utiliza la detección en modo SIR, para registrar exclusivamente los iones de los compuestos de interés, aumentando la sensibilidad del análisis.

En el análisis de ClBzs se utiliza la misma columna cromatográfica que la empleada para el análisis de PAHs, mientras que en el análisis de ClPhs y BrPhs se utiliza una columna capilar Zebron ZB-5 MSi (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), ya que se obtiene una mejor separación de los compuestos.

Las condiciones de operación utilizadas para el análisis de los ClBzs y ClPhs son las mismas que para los PAHs (véase Tabla 2-4). Sin embargo, las condiciones de operación utilizadas para el análisis de BrPhs son ligeramente diferentes (véase Tabla 2-5).

Tabla 2-5. Condiciones del análisis de BrPhs mediante HRGC-MS.

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Splitless	
Volumen de inyección		1 µL	
Temperatura del inyector		250 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	60	10	10
15	220	0	20.7
25	320	15	39.7
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

La identificación de estos compuestos se realiza de forma análoga a los 16 PAHs. Además, se utiliza la relación isotópica entre las masas de los iones principales para confirmar la identidad de estos compuestos.

Para su cuantificación, también análoga a la de los PAHs, se emplea el método del patrón interno, con calibración lineal y factores de respuesta medios.

2.5.5. Análisis de PCDD/Fs recogidos en resina

Existe una experiencia relativamente amplia en cuanto al análisis de dioxinas y furanos clorados, así como métodos estandarizados para llevar a cabo su determinación, siendo uno de los más ampliamente utilizados el método 1613 “*Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*”⁹⁴.

2.5.5.1. Adición de patrón interno

El patrón interno, marcado isotópicamente con ^{13}C , añadido a la resina es:

- 10 μL de la disolución EPA-1613LCS (Wellington Laboratories) para PCDD/Fs.

2.5.5.2. Extracción sólido-líquido

Para el análisis de PCDD/Fs también se realiza la extracción sólido-líquido en el extractor ASE[®] 100 con tolueno como disolvente. Las condiciones de la extracción (Tabla 2-6) se han optimizado a partir de las recomendaciones descritas en el método EPA 3545⁹².

Tabla 2-6. Condiciones de extracción de PCDD/Fs en el extractor ASE[®] 100.

Parámetros del método de extracción	
Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	100 °C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	2
Tiempo de ciclo	10 min
Tiempo de purga	100 s

2.5.5.3. Concentración en rotavapor

Tras la extracción, el extracto se concentra en el rotavapor Büchi modelo R210/V hasta un volumen de 1 mL.

2.5.5.4. Limpieza ácido-base

La limpieza ácido-base sirve para asegurarse de que no hay compuestos que interfieran en el análisis. Para realizar dicha limpieza es necesario realizar previamente un cambio de disolvente a hexano, ya que si se emplea tolueno no se separan bien las fases.

1. Adición del patrón Clean up:

Se procede a pasar la muestra a un embudo de decantación y seguidamente, se añaden 5 µL de patrón EPA-1613 CSS (Wellington Laboratories).

2. Lavado ácido:

Se realizan hasta cuatro lavados ácidos con 50 mL de H_2SO_4 al 99 % en peso. Una vez añadidos estos 50 mL a la muestra, se agita para que se mezclen la fase orgánica y la fase acuosa, y a continuación se deja reposar para que se separen dichas fases, desechando posteriormente la fase acuosa que arrastra el color, la suciedad y la materia orgánica.

3. Neutralización:

Se neutraliza con 50 mL de una disolución de NaCl al 5 % en peso, añadiéndolos muy lentamente a la muestra, ya que el NaCl burbujea al caer sobre el ácido. Se agita, se deja decantar y se desecha la fase acuosa.

4. Lavado básico:

Se realizan hasta cuatro lavados básicos con 50 mL de KOH al 20 % en peso. Se procede de forma análoga al lavado ácido.

2.5.5.5. Filtración

Para eliminar las posibles partículas de la fase orgánica resultante, así como el agua que pudiera contener, se procede a filtrar la muestra sobre un lecho de Na_2SO_4 anhidrido.

2.5.5.6. Concentración en rotavapor y filtración

El extracto se concentra de nuevo en el rotavapor hasta un volumen final de 1 mL. Seguidamente, se pasa por un filtro de jeringa de 1 μm y se realizan sucesivos lavados con hexano hasta obtener un volumen final de muestra de 10-12 mL.

2.5.5.7. Purificación del extracto (Power-Prep)

La etapa de purificación permite la eliminación de las interferencias, con las consiguientes ventajas de mejora de la relación señal/ruido, obtención de un límite de detección más bajo, mayor duración de la columna cromatográfica y menor necesidad de limpieza de la fuente de iones del espectrómetro. Esta etapa se lleva a cabo con el equipo de limpieza automático Power-Prep™.

El equipo Power-Prep™ de la compañía FMS es un sistema de gestión de fluidos automatizado, capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza, para su posterior análisis de compuestos tóxicos, tales como dioxinas y furanos, PCBs, pesticidas y PAHs⁹⁵⁻⁹⁸.

Este equipo consiste en una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todo el proceso de cromatografía líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y recogida de las fracciones deseadas.

Este sistema utiliza tres columnas desechables diferentes suministradas por el fabricante (una columna de sílice multicapa ácida-básica, una columna de alúmina y una columna de carbón activado).

La muestra se coloca en el portamuestras y se hace pasar sucesivamente por las columnas mencionadas, permitiendo la purificación de la muestra. En la columna de sílice se quedan retenidos los PAHs, los fenoles, los ácidos y los ésteres así como los aceites y lípidos. La columna de alúmina básica permite separar las dioxinas y furanos de otros compuestos orgánicos y retiene también lípidos y fenoles, separándose la fracción de PCBs (tanto los no-orto como los mono-orto), siguiendo condiciones descritas en la bibliografía⁹⁹. Por último, la columna de carbón activo permite aislar

las PCDD/Fs de otros compuestos orgánicos, al quedar retenidas en la cabeza de la columna por su configuración planar, siendo eluidas posteriormente en flujo inverso.

Tras la purificación se obtienen dos fracciones: una que contiene las PCDD/Fs en 90 mL de tolueno y otra que contiene los dl-PCBs en 120 mL de una mezcla diclorometano/hexano al 50 % en volumen.

2.5.5.8. Concentración en rotavapor y con corriente de N₂

La fracción correspondiente a las PCDD/Fs se concentra en el rotavapor hasta un volumen de 1 mL. A continuación, se añade 50 µL de nonano (para evitar el arrastre de los compuestos a analizar) y se completa la concentración de la muestra con ayuda de una corriente suave de N₂ hasta un volumen final de unos 100 µL.

2.5.5.9. Adición de patrón de recuperación

Justo antes del análisis por HRGC-HRMS, se añade el patrón de recuperación marcado isotópicamente con ¹³C, que permite calcular el porcentaje de recuperación o pérdida del patrón interno a lo largo del proceso de extracción, purificación y concentración:

- 10 µL de la disolución EPA-1613ISS (Wellington Laboratories) para PCDD/Fs.

2.5.5.10. Análisis por HRGC-HRMS

La determinación de estos compuestos se lleva a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS), puesto que debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad es la técnica idónea para el análisis de estos compuestos⁹⁴.

Los análisis se realizan en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP6890 con autoinyector de líquidos (HP 7683), acoplado a un espectrómetro de masas Micromass Autospec-Ultima NT con fuente de impacto electrónico positivo (EI+) de alta resolución y alta sensibilidad y analizador de sector magnético con geometría EBE de triple sector.

El sistema de inyección del cromatógrafo de gases además de split/splitless dispone de PTV (Programmed Temperature Vaporization) que permite trabajar con más cantidad de muestra, aumentando la sensibilidad.

La detección de iones se realiza en modo SIR y, por tanto, de todos los iones originados en la cámara de ionización sólo se monitorizan las masas de los dos iones principales (M_1 y M_2) de cada compuesto.

Para el análisis de PCDD/Fs se emplea una columna capilar Agilent DB-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Los parámetros de operación empleados se muestran en en la Tabla 2-7.

Tabla 2-7. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC HRMS.

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		PTV	
Volumen de inyección		5 µL	
Temperatura de inyector		300 ° C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de temperatura del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	80	2	2
60	140	0	3
20	200	1	7
3	300	8	48.33
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		290 °C	
Voltaje del detector		450 V	
Energía de ionización		35 eV	

La identificación y cuantificación de las muestras se realiza con el programa informático Quanlynx, el cual lleva a cabo de forma automática la asignación de los picos por comparación de los tiempos de retención, su integración, el cálculo de los factores de respuesta, la relación isotópica, el ruido, el límite de detección, etc.

Para la identificación de cada uno de los congéneres, no basta con la identificación de sus masas principales y su relación isotópica (con una desviación máxima de 15 % respecto del valor teórico), sino que además se deben cumplir los siguientes criterios:

- Una señal se considera pico cromatográfico si supera una relación señal/ruido mayor que 3.
- El tiempo de retención del pico cromatográfico debe encontrarse dentro del intervalo de la ventana cromatográfica correspondiente y se deben obtener respuestas simultáneas (no deben diferir más de 2 segundos) para las dos masas monitorizadas.
- La asignación de los picos cromatográficos correspondientes a los congéneres nativos 2,3,7,8-sustituidos se realiza por comparación con los tiempos de retención de los correspondientes compuestos marcados con ^{13}C añadidos durante el análisis.

La cuantificación se efectúa mediante el método de dilución isotópica, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Como patrones internos se emplean los mismos congéneres que se quieren cuantificar marcados con ^{13}C . Este método se fundamenta en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que dan las dioxinas y en la utilización de una respuesta relativa de cada analito nativo respecto a su correspondiente marcado isotópicamente.

El factor de respuesta relativa (RR_n) es un parámetro que relaciona la señal que da un determinado congénere nativo con la respuesta del mismo congénere marcado isotópicamente, ambos presentes en el patrón del calibrado y queda definido por la siguiente expresión:

$$\text{RR}_n = \left(\frac{A_n/A_{m,C^{13}}}{Q_n/Q_{m,C^{13}}} \right)$$

donde:

RR_n = respuesta relativa del compuesto nativo n respecto a su marcado m.

A_n = suma de las áreas de los iones M_1 y M_2 del compuesto nativo n.

$A_{m,C^{13}}$ = suma de las áreas de los iones M_1 y M_2 del compuesto marcado m.

Q_n = cantidad de compuesto nativo n presente en el patrón.

$Q_{m,C^{13}}$ = cantidad de compuesto marcado m presente en el patrón.

Estos factores se determinan mediante el análisis en HRGC-HRMS de distintas soluciones de patrones de calibrado que contienen los compuestos nativos en concentraciones crecientes y los compuestos marcados isotópicamente en concentraciones constantes.

Una vez calculada la respuesta relativa de cada compuesto mediante el calibrado y conociendo el área de los picos de las masas mayoritarias del compuesto y la cantidad de patrón marcado correspondiente en cada muestra, el cálculo de la cantidad de compuesto en una muestra se realiza con la siguiente ecuación:

$$m_n = \left(\frac{A_n}{A_{m,C^{13}}} \cdot m_{m,C^{13}} \right) \cdot \frac{1}{RR_n}$$

donde:

m_n = cantidad de compuesto presente en la muestra.

$m_{m,C^{13}}$ = cantidad de compuesto marcado añadido en la muestra.

Como criterio de aceptación del calibrado, se calculan la respuesta relativa media y su desviación estándar relativa (RSD), que debe ser menor o igual al 20 % para cada analito⁹⁴:

$$RR_{\text{medio}} = \overline{RR} = \frac{\sum_{j=1}^n RR_j}{n} \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n RR_j^2}{n}} \quad RSD = \frac{SD}{\overline{RR}} \cdot 100$$

siendo j el número de puntos del calibrado ($j = 1, 2... n$).



3. RESULTADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. RESULTADOS

3.1. Estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).

ARTÍCULO I:

CONESA, J.A.; **SOLER, A.** Decomposition kinetics of materials combining biomass and electronic waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, volumen 128, pages 225-233.

La generación de RAEE ha aumentado gradualmente en las últimas décadas debido a dos factores: las constantes innovaciones tecnológicas y el consumismo de la sociedad actual, que hacen que dichos aparatos queden rápidamente obsoletos. Cada año se generan entre 20 y 50 millones de toneladas de estos residuos en el mundo, que suponen graves riesgos para la salud humana y el medioambiente¹⁰⁰ si no se tratan apropiadamente.

El reciclaje de estos residuos resulta ser especialmente problemático debido a la gran variedad de materiales (metales básicos, metales preciosos, polímeros, retardantes de llama halogenados, etc.) que los componen.

El primer paso para el reciclaje de este tipo de residuos es separar los materiales metálicos del resto de materiales, dado que los metales, ya sean metales básicos o preciosos, pueden formar parte de nuevos procesos industriales y la fracción no metálica (plásticos) puede ser valorizada térmicamente para la recuperación de materiales o energía.

En este trabajo se realiza un estudio de termogravimetría de cuatro mezclas que combinan biomasa y diferentes RAEE, así como de cada uno de los materiales de partida. Se preparan dos mezclas de serrín y cable libre de halógenos (20 y 50 % en peso de cable) y dos mezclas de serrín y placas de circuito impreso (20 y 50 % en peso de placas).

Se realizan experimentos termogravimétricos en atmósfera inerte (nitrógeno) y en dos atmósferas oxidantes ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 9:1 y $\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1), empleando aproximadamente 8 mg de muestra y 100 mL/min de caudal de gas portador, a tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min).

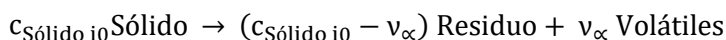
A partir de los datos experimentales, representando la variación de la masa de la muestra (normalizada) frente a la temperatura, se obtienen las curvas de termogravimetría (TG). Dichas curvas se mueven hacia temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calefacción para todos los materiales en todas las condiciones estudiadas.

La presencia de oxígeno acelera la descomposición térmica de los materiales, es decir, la curva de TG está situada a temperaturas más bajas en comparación con las curvas de TG obtenidas en atmósfera inerte. En la descomposición oxidativa del serrín y las placas de circuito impreso ocurre una primera reacción pirolítica y a continuación, una reacción de oxidación del producto pirolítico obtenido en la reacción anterior. Sin embargo, la reacción de oxidación del producto pirolítico no se observa en la descomposición oxidativa del aislante y cubierta del cable. La existencia de estas reacciones depende de la naturaleza del material y la proporción de oxígeno en la atmósfera.

En la descomposición térmica del serrín se observan claramente dos etapas, que implican la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, y una larga cola hasta altas temperaturas, que aparece debido a la volatilización de la lignina.

En este trabajo, se propone un modelo cinético para cada material y atmósfera empleada, ya que la obtención de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica es esencial para el diseño de reactores.

En el modelo cinético propuesto para la descomposición térmica de los materiales estudiados puede considerarse que ocurren diferentes reacciones paralelas (i), siendo cada una de ellas una reacción independiente, cuya expresión es:



donde:

$c_{\text{Sólido } i0} - v_{\infty}$ = coeficiente de rendimiento del residuo de cada reacción i (kg de residuo formado/kg de sólido reaccionado).

v_{∞} = coeficiente de rendimiento de los volátiles de cada reacción i (kg de volátiles formados/kg de sólido reaccionado).

La descomposición térmica está constituida por: tres reacciones para el serrín en todas las condiciones estudiadas; dos reacciones y tres reacciones para las placas de circuito impreso en condiciones pirolíticas y oxidantes, respectivamente; dos reacciones para la cubierta del cable libre de halógenos y una sola reacción para el aislante del cable en todas las condiciones estudiadas.

La optimización se realiza por integración de las ecuaciones planteadas en el modelo cinético utilizando el método de Euler, obteniendo el factor preexponencial (k_0), energía de activación (E_a), orden de reacción (n) y contribución (c_s) de cada reacción. Cabe destacar que los experimentos realizados a diferentes velocidades de calefacción se correlacionan simultáneamente para obtener un único conjunto de parámetros cinéticos para cada atmósfera, obteniendo un ajuste satisfactorio que permite describir el comportamiento de cada material. Por consiguiente, las curvas de TG experimentales y calculadas son similares para todas las condiciones estudiadas.

A continuación, para estudiar el efecto de la interacción entre la biomasa y los RAEE, se obtienen las curvas de TG de las mezclas como la suma ponderada de las curvas calculadas usando los parámetros cinéticos de los materiales por separado.

En condiciones pirolíticas, se obtienen curvas calculadas muy similares a las curvas experimentales para todas las mezclas, lo que indica que no existe interacción entre los materiales durante la descomposición pirolítica. Sin embargo, en presencia de oxígeno, las curvas calculadas no son tan semejantes a las curvas experimentales a medida que la proporción de oxígeno en la atmósfera aumenta. Este comportamiento indica la existencia de una posible interacción entre los materiales en presencia de oxígeno, dando lugar a una descomposición más lenta que la de los materiales de partida. Por consiguiente, durante la descomposición oxidativa, los productos de descomposición primarios pueden reaccionar entre ellos dando lugar a compuestos

menos volátiles que los generados en la descomposición de los materiales por separado. Dicha interacción en las mezclas que combinan serrín y placas de circuito impreso no es tan evidente como en las mezclas que combinan serrín y cable libre de halógenos.

ARTÍCULO II:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; IÑIGUEZ M.E.; ORTUÑO, N. Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of materials combining biomass and *e-waste*. *Science of The Total Environment*, 2018, volumes 622–623, pages 1258-1264.

Los RAEE pueden representar un riesgo potencial para el medioambiente y ser perjudiciales para la salud humana si no se tratan adecuadamente¹⁰⁰, debido a la gran variedad de materiales que contienen como plásticos, metales básicos (Cu, Al, Fe, Sn, Co, In y Sb), metales preciosos (Ag, Au, Pd y Pt) y sustancias peligrosas (metales pesados y retardantes de llama bromados).

En el pasado, la fracción no metálica de estos residuos tenía poco valor y se acumulaba en vertederos o se incineraba. Sin embargo, la incineración de residuos es considerada una importante fuente de emisión de contaminantes tóxicos como policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)³, mientras que la disposición en vertederos puede producir la contaminación del suelo y las aguas subterráneas por el lixiviado⁴ y por evaporación de sustancias peligrosas⁵.

En la actualidad, la fracción no metálica es considerada mucho más valiosa, valorizándose térmicamente para la recuperación de materiales o energía.

En este trabajo, se analizan las emisiones de la descomposición térmica en condiciones extremas de una mezcla que combina serrín y cable libre de halógenos (20 % en peso) y otra mezcla de serrín y placas de circuito impreso (20 % en peso), así como del serrín.

Los experimentos se realizan en un reactor horizontal a escala de laboratorio tanto en condiciones pirolíticas (nitrógeno) como en condiciones oxidantes (aire sintético) a

850 °C, puesto que ésta es la temperatura establecida por la UE a la que deben mantenerse los gases de combustión durante al menos 2 segundos en las plantas incineradoras²⁴. Se analiza la generación de óxidos de carbono, compuestos volátiles y semivolátiles, incluyendo PAHs, ClBzs, ClPhs, BrPhs y PCDD/Fs.

Las cantidades de muestra y aire empleadas corresponden a condiciones de oxígeno subestequiométricas, favoreciendo la formación de compuestos de combustión incompleta, con el objetivo de simular el sistema en condiciones desfavorables o zonas del horno donde no existe una buena mezcla del aire y el combustible. Concretamente, para conseguir estas condiciones, se varía la velocidad de entrada de la muestra en el reactor empleando entre 1 y 1.5 g de muestra y un caudal constante de gas portador de 500 mL/min.

Los óxidos de carbono (CO y CO₂) son los principales productos gaseosos emitidos durante la descomposición térmica en atmósfera inerte y oxidante. La cantidad de óxidos de carbono emitida aumenta a medida que aumenta la proporción de oxígeno (λ) en la atmósfera, ya que así se intensifica la combustión de la muestra. Además, se detecta más cantidad de CO₂ a medida que aumenta la proporción de oxígeno (λ) para todas las muestras. Los óxidos de carbono emitidos en pirólisis son consecuencia directa de la cantidad de oxígeno presente en la muestra de partida. Por último, el porcentaje de conversión de carbono emitido como óxidos de carbono también aumenta con el aumento de la cantidad de oxígeno en la atmósfera.

Los hidrocarburos ligeros más abundantes en la descomposición pirolítica y oxidativa a 850 °C son metano y etileno. La cantidad de hidrocarburos ligeros generada es mayor en condiciones pirolíticas, lo cual indica que el oxígeno reacciona rápidamente con estos compuestos^{101, 102}. En cuanto al efecto de la presencia de cable libre de halógenos o placas de circuito impreso, la cantidad de hidrocarburos ligeros emitida se reduce en condiciones pirolíticas, pero no en presencia de oxígeno, lo que implica que la combustión es más pobre en presencia de estos residuos.

En cuanto a los 16 PAHs prioritarios, la formación es máxima en condiciones pirolíticas para todas las muestras, siendo los compuestos más abundantes el

naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno. Como ocurre para el resto de los compuestos semivolátiles, la presencia de oxígeno produce la destrucción de la mayoría de los compuestos aromáticos, por consiguiente, los rendimientos totales de PAHs disminuyen a medida que aumenta λ para todas las muestras.

Comparando las emisiones producidas durante la descomposición del serrín y las mezclas se puede observar que la presencia del cable libre de halógenos reduce la cantidad total de PAHs emitidos, sin embargo, la presencia de placas de circuito impreso apenas tiene efecto. Esto no debe estar solo relacionado con la naturaleza de los materiales, sino también con la interacción entre ellos como se indica en el Artículo I.

Respecto a ClBzs y ClPhs, las emisiones de dichos compuestos son relativamente bajas durante la descomposición térmica a 850 °C, obteniendo los mayores rendimientos en condiciones pirolíticas. En cuanto la distribución de congéneres, no se observa un perfil de distribución claro para los ClBzs, aun así, los principales ClBzs emitidos son los mono-, di- y triclorobencenos. Respecto a los ClPhs, los monoclorofenoles (3- + 4-) son los principales compuestos emitidos, seguidos del 3,4,5-triclorofenol.

En cuanto a la formación de BrPhs, los rendimientos disminuyen con el aumento de la proporción de oxígeno en la atmósfera. Se obtiene un rendimiento total máximo de 79.0 mg/kg al pirolizar la mezcla que combina biomasa y placas de circuito impreso, ya que éstas tienen un alto contenido en bromo debido a la presencia del tetrabromobisfenol A (TBBPA) como retardante de llama. Respecto al perfil de congéneres, el 2-bromofenol, 2,6-dibromofenol y 2,4-dibromofenol son los compuestos mayoritarios emitidos. La formación de estos congéneres es debido a la presencia de TBBPA en las muestras, ya que son los congéneres que se forman durante su descomposición térmica¹⁰³.

Por último, las muestras presentan cantidades prácticamente indetectables de PCDD/Fs en todas las condiciones estudiadas. En condiciones pirolíticas la cantidad total de PCDD/Fs es de 40.0 pg/g para el serrín, 104.7 pg/g para la mezcla que contiene

placas de circuito impreso y 130.5 pg/g para la mezcla que contiene cable libre de halógenos. En condiciones oxidativas, la cantidad total es de 2.6-6.1 pg/g para el serrín, 0.55-9.0 pg/g para la mezcla que contiene placas de circuito impreso y 0.12-20 pg/g para la mezcla que contiene cable libre de halógenos. Los congéneres más abundantes en todas las muestras son 12378-PeCDD y 23478-PeCDF.

3.2. Evaluación de la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos.

ARTÍCULO III:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Emissions of brominated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of E-waste debrominated in subcritical water. *Chemosphere*, 2017, volume 186, pages 167-176.

Las placas de circuito impreso forman parte de un gran número de aparatos eléctricos y electrónicos, y se estima que constituyen aproximadamente el 6 % del peso total de los RAEE²⁹. Las placas de circuito impreso más utilizadas son las FR-4, que se componen de una base de fibra de vidrio impregnada con una resina epóxica resistente a las llamas, dado que contiene tetrabromobisfenol A (TBBPA) como retardante de llama.

El proceso de reciclaje de placas de circuito impreso se basa en la recuperación de metales para su posterior reutilización, ya que poseen un alto valor económico. Tradicionalmente, una vez separada la fracción metálica de la no metálica, esta última se trataba térmicamente de forma incontrolada, con el riesgo potencial de formación de dioxinas y furanos bromados que ello implica³³, o se acumulaba en vertederos, con el riesgo potencial de contaminación del medioambiente por lixiviación de sustancias peligrosas³⁴.

Por tanto, el desarrollo de tratamientos capaces de reducir la formación de estas sustancias es de vital importancia en la actualidad.

En este trabajo, se lleva a cabo el pretratamiento de placas de circuito impreso con agua subcrítica con el objetivo de eliminar el bromo presente en el polímero y así, evitar la formación de posibles contaminantes bromados durante su posterior tratamiento térmico.

Los experimentos de desbromación se realizan en un reactor de alta presión a escala de laboratorio a tres temperaturas distintas (225, 250 y 275 °C) durante 180 min, manteniendo una relación sólido:líquido igual a 1:5 g/mL.

Con el objetivo de evaluar la eficacia de dicho proceso, se analiza el contenido en bromo de las placas de circuito impreso (3.24 % Br en peso) y los residuos desbromados (2.76, 2.29 y 1.41 % Br para el residuo obtenido a 225, 250 y 275 °C, respectivamente), obteniendo así una eficiencia de desbromación del 18.5 % para el proceso a 225 °C, una del 39.6 % para el proceso a 250 °C y una del 63.6 % para el proceso a 275 °C. Por consiguiente, el proceso de desbromación resulta ser más eficaz a medida que aumenta la temperatura de operación del mismo.

Seguidamente, se lleva a cabo un estudio termogravimétrico de las placas de circuito impreso antes y después del pretratamiento con agua subcrítica. Para ello, se realiza el seguimiento de la pérdida de masa de las muestras en una termobalanza en atmósfera inerte (nitrógeno) y en atmósfera oxidante (aire sintético), empleando tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min) y 100 mL/min de caudal de gas portador.

A partir de los datos experimentales, representando la variación de la masa de la muestra (normalizada) frente a la temperatura, se obtienen las curvas de termogravimetría (TG). Como sucede en el Artículo I, las curvas de TG se mueven hacia la derecha, es decir, hacia temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calefacción para todos los materiales en ambas atmósferas.

En presencia de oxígeno la descomposición térmica de los materiales se acelera, es decir, las curvas de TG se observan a temperaturas más bajas en comparación con las curvas de TG en pirólisis. En la descomposición oxidativa se observan claramente dos etapas que corresponden a una primera reacción pirolítica y una posterior reacción de

oxidación del producto pirolítico obtenido anteriormente, dando lugar así a una cantidad menor de residuo final.

La pérdida de masa total de los residuos desbromados disminuye a medida que el proceso de desbromación se da a una temperatura más alta, ya que se obtiene un material mucho más degradado, es decir, un material con mayor proporción de inertes cuando el tratamiento con agua subcrítica ocurre a mayor temperatura.

En cuanto a la emisión de contaminantes generados en la pirólisis de los materiales, se realizan experimentos de pirólisis en atmósfera inerte a 850 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio, empleando 100 mg de muestra y un caudal constante de nitrógeno de 300 mL/min. Se analiza la generación de gases y compuestos semivolátiles, incluyendo PAHs y BrPhs.

La emisión de bromo inorgánico ($\text{HBr} + \text{Br}_2$) disminuye significativamente al aumentar la temperatura del pretratamiento; el residuo sólido obtenido tras la desbromación a 275 °C emite un 60.8 % de bromo inorgánico menos que las placas de circuito impreso originales. Además, el bromuro de hidrógeno es el principal producto gaseoso observado durante la descomposición térmica de las placas de circuito impreso, tanto antes como después del pretratamiento.

La emisión de los 16 PAHs prioritarios también disminuye a medida que el material ha sido sometido a un pretratamiento más severo (mayores temperaturas). Para todos los materiales estudiados, los compuestos más abundantes durante la pirólisis a 850 °C son naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno.

También se detecta la formación de otros compuestos semivolátiles, principalmente compuestos aromáticos policíclicos de 8 a 20 átomos de carbono. Los compuestos más abundantes son fenol, estireno y benzofurano.

Debido al elevado contenido en bromo de las placas de circuito impreso, se realiza una búsqueda exhaustiva de compuestos bromados emitidos, siendo los compuestos mayoritarios el 9-bromo-9H-fluoreno, bromobenceno y 5-bromobencenofurano. Cabe destacar que la emisión de estos compuestos bromados disminuye al aumentar la temperatura del proceso de desbromación. Sin embargo, la emisión de estos

compuestos en la descomposición térmica de los residuos desbromados es más alta que en la descomposición térmica de las placas de circuito impreso originales.

En cuanto a la formación de BrPhs, la emisión total de estos compuestos en la descomposición pirolítica de los residuos desbromados es menor que la emisión total de BrPhs durante la pirólisis de la placa de circuito impreso original. Además, la cantidad total de BrPhs disminuye a medida que aumenta la temperatura del proceso de desbromación, obteniendo 20.0 mg/kg para el residuo obtenido tras la desbromación a 225 °C, 18.0 mg/kg para el residuo obtenido a 250 °C y 14.7 mg/kg para el residuo obtenido a 275 °C. Para todos los materiales, el 2- BrPh es el compuesto más abundante, seguido de 3-+4-BrPh. Esto coincide con los resultados de las emisiones de la descomposición térmica de residuos de placas de circuito impreso⁴⁵ y TBBPA^{103, 104}.

ARTÍCULO IV:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Application of subcritical water to dechlorinate polyvinyl chloride electric wires. *Energies*, 2018, volume 11, page 2612.

Los cables eléctricos constan de un conductor, que generalmente es cobre o aluminio, recubierto de un material aislante, que puede ser policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE), caucho, etc.¹⁰⁵ y están diseñados con una vida útil limitada, dejando de funcionar tras un cierto periodo de tiempo.

La generación de residuos de cables eléctricos ha aumentado notablemente en las últimas décadas, otorgando así una vital importancia al reciclaje de estos residuos, ya que no sólo se disminuye la cantidad de residuos que requieren un posterior tratamiento, sino que también se recuperan algunas materias primas, así como se eliminan algunos compuestos peligrosos (metales pesados como mercurio, níquel, plomo, cadmio, etc. y retardantes de llama bromados)¹⁰⁶.

Las etapas del proceso de reciclaje son: desmontaje, separación de las fracciones (metálica y no metálica) y reciclaje de ambas fracciones por separado. La fracción

metálica, que corresponde aproximadamente al 50 % en peso de los cables eléctricos⁴⁸, se reutiliza en nuevos procesos industriales, mientras que la fracción no metálica se utiliza para el reciclaje de materiales, productos químicos o recuperación de energía⁴⁷.

Cuando la fracción no metálica de los cables eléctricos es PVC, el tratamiento térmico se convierte en una vía de recuperación de energía muy problemática, ya que se emiten importantes cantidades de compuestos tóxicos, tales como ClPhs, ClBzs y PCDD/Fs durante la descomposición térmica de dicho material⁴⁹. Una solución al problema es el desarrollo de técnicas de eliminación o reducción del cloro presente en esta matriz polimérica.

En este trabajo la fracción no metálica de los cables eléctricos, cuyo material de la cubierta es PVC, se somete a un pretratamiento con agua subcrítica a tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C) durante 180 min, manteniendo una relación sólido:líquido igual a 1:5 g/mL.

Para conocer la evolución de la descloración realizada, se analiza el contenido en cloro de las muestras líquidas tomadas cada 60 min durante todo el experimento. Apenas se produce descloración a 200 °C, sin embargo, la descloración aumenta progresivamente cuando el pretratamiento se desarrolla a 250 °C, ya que a esta temperatura se degrada térmicamente el PVC. Respecto al efecto del tiempo de reacción, la concentración de cloro en la fase líquida aumenta a medida que transcurre el tiempo a todas las temperaturas de operación. En el pretratamiento a 300 °C, la descloración inicial (muestra tomada en el instante que se alcanza la temperatura de operación) ya es bastante elevada, pero dicha descloración sigue aumentando aunque más lentamente a medida que transcurre el tiempo hasta alcanzar prácticamente un valor constante.

Según el contenido en cloro de los residuos sólidos obtenidos tras el pretratamiento, no existe descloración del material cuando es sometido al pretratamiento con agua subcrítica a 200 °C. Sin embargo, se logra la eliminación del 73.08 % y 95.96 % del contenido en cloro del material original cuando éste se somete a temperaturas más altas (250 y 300 °C, respectivamente), transfiriéndose prácticamente por completo al

líquido. Como era de esperar, el pretratamiento con agua subcrítica es más eficaz al aumentar la temperatura de operación del mismo.

Se caracterizan los residuos sólidos, observándose un aumento del contenido en carbono e hidrógeno en el sólido al aumentar la temperatura del proceso al que se ha sometido. Sin embargo, el contenido en oxígeno en los mismos disminuye progresivamente con dicho incremento de temperatura de tratamiento. En cuanto al poder calorífico de los residuos obtenidos, se obtienen valores similares a los valores de poder calorífico del carbón y coque, por lo que estos residuos podrían ser utilizados como combustible en altos hornos o materia prima para la producción de carbón activo, etc.

A continuación se llevan a cabo experimentos termogravimétricos en atmósfera inerte (nitrógeno) y en atmósfera oxidante (aire sintético) tanto del material de partida como de los residuos sólidos obtenidos tras el pretratamiento. Los experimentos se realizan desde temperatura ambiente hasta 900 °C, empleando 100 mL/min de caudal de gas portador y tres velocidades de calefacción distintas (5, 10 y 20 °C/min).

A partir de los datos experimentales, representando la variación de la masa de la muestra (normalizada) frente a la temperatura, se obtienen las curvas de termogravimetría (TG). Las curvas de TG se mueven hacia la derecha, es decir, hacia temperaturas más altas a medida que la velocidad de calefacción aumenta para todos los materiales. Este fenómeno se explica simplemente teniendo en cuenta la ley cinética.

La curva de TG del material original presenta tres etapas, al igual que la del residuo sólido obtenido tras el pretratamiento a 200 °C. Sin embargo, se da un gran cambio en la descomposición térmica de los residuos obtenidos tras la descloración a 250 y 300 °C, ya que únicamente están presentes las dos primeras etapas en las curvas de TG. Esto puede deberse a la obtención de un material mucho más degradado a medida que aumenta la temperatura del pretratamiento.

En presencia de oxígeno la descomposición térmica de los materiales se acelera, es decir, las curvas de TG se observan a temperaturas más bajas en comparación con las

curvas de TG en pirólisis. Se puede considerar que en la descomposición térmica en atmósfera oxidante se da una primera reacción pirolítica y a continuación, una reacción de oxidación del producto pirolítico obtenido.

En cuanto a la emisión de contaminantes generados en la pirólisis, se realizan experimentos a 850 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio, empleando 25 mg de muestra y un caudal constante de nitrógeno de 300 mL/min. Se analiza la generación de gases y compuestos semivolátiles, incluyendo PAHs, ClBzs y ClPhs.

Las emisiones de cloro inorgánico ($\text{HCl} + \text{Cl}_2$) disminuyen significativamente cuando el material es sometido a una descloración más severa, es decir, a una temperatura de pretratamiento mayor. Los residuos sólidos obtenidos tras dicho pretratamiento a 200, 250 y 300 °C emiten un 4.0, 81.9 y 92.4 % menos de cloro inorgánico que el material de partida. Cabe destacar que el cloruro de hidrógeno es el principal producto gaseoso emitido durante la descomposición térmica de todos los materiales, excepto para el residuo sólido obtenido tras el pretratamiento a 300 °C.

En la descomposición térmica de todos los materiales estudiados, el naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno son los PAHs generados de manera más abundante. Los rendimientos totales de los PAHs aumentan a medida que el material ha sido sometido a un pretratamiento más severo (mayores temperaturas), siendo 20690, 29260 and 35710 mg/kg para los residuos obtenidos a 200, 250 y 300 °C, respectivamente.

En cuanto a la formación de ClBzs, los rendimientos totales de los residuos sólidos obtenidos disminuyen a medida que aumenta la temperatura del proceso de descloración. Por consiguiente, la formación de estructuras de cloro durante la pirólisis es menor debido al pretratamiento realizado. De esta manera, se puede justificar el aumento de las emisiones de PAHs. Respecto a la distribución de congéneres, monoclorobenceno, 1,2- y 1,4-diclorobenceno son los principales compuestos emitidos durante la pirólisis de los materiales.

Respecto a la emisión de ClPhs, los rendimientos totales de los residuos sólidos (100.7, 57.5 y 56.9 mg/kg para el residuo sólido obtenido a 200, 250 y 300 °C,

respectivamente) son menores que el rendimiento total del material de partida (113.2 mg/kg). Por tanto, el pretratamiento con agua subcrítica disminuye la emisión de estos compuestos clorados, llegando a emitir un 49.7 % menos el cable de PVC original cuando el pretratamiento se desarrolla a 300 °C. El 3- y 4-monoclorofenol son los compuestos mayoritarios, seguidos del 3,5- diclorofenol.

3.3. Estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados.

ARTÍCULO V:

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N. Inhibiting fly ash reactivity by adding N- and S- containing compounds. *Chemosphere*, 2018, volume 211, pages 294-301.

La incineración de residuos sólidos urbanos es considerada una fuente de exposición a diferentes contaminantes como residuos sólidos, aguas de refrigeración y emisiones a la atmósfera (partículas finas y contaminantes tóxicos). En dicho proceso, generalmente, se pueden liberar a la atmósfera contaminantes orgánicos clorados, incluidas las PCDD/Fs¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ porque el carbono orgánico residual y los compuestos de combustión incompleta de alto peso molecular pueden ser precursores para la síntesis de novo de estos compuestos.

En la síntesis de novo ocurren dos reacciones consecutivas¹¹⁰: (1) formación de enlaces C-Cl tras la transferencia del cloruro a la estructura macromolecular carbonosa catalizada por los iones metálicos presentes (cobre, zinc, aluminio, etc.) y (2) degradación oxidativa de la estructura carbonosa en presencia de iones metálicos para generar CO₂ y compuestos aromáticos clorados.

Con el objetivo de reducir la emisión de compuestos aromáticos clorados, evitando así los efectos ambientales tóxicos y los posibles riesgos a la salud pública derivados, las instalaciones térmicas requieren técnicas o métodos que inhiban la formación de dichos compuestos. La inhibición química resulta ser el método más prometedor para suprimir la formación de estos compuestos clorados, pero para ello es necesario

utilizar compuestos químicos económicos, no tóxicos y respetuosos con el medioambiente, así como que permanezcan activos durante el tiempo necesario para suprimir dicha formación¹¹¹.

En este trabajo se estudia el efecto inhibidor de diferentes compuestos sulfurados y nitrogenados (ácido sulfámico, tiourea o tiosulfato de amonio) sobre la reactividad de las cenizas volantes modelo en termobalanza. Se denomina cenizas modelo a la mezcla de carbón activo y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:1 en peso) pirolizada a 700 °C y lavada posteriormente con una solución de nitrato de sodio acidificada (0.2 M NaNO_3 acidificada con HNO_3) para eliminar el exceso de CuCl_2 .

Previamente al estudio del efecto de inhibición, se lleva a cabo un estudio termogravimétrico de cada uno de los compuestos inhibidores en atmósfera oxidante ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1). Se realizan experimentos dinámicos desde temperatura ambiente hasta 950 °C a tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min), empleando 100 mL/min de caudal de gas portador.

La pérdida de masa de los tres compuestos inhibidores se da en el rango de temperatura de 150-450 °C, estando situadas las curvas de TG de la tiourea y tiosulfato de amonio más hacia la izquierda, es decir, hacia temperaturas más bajas que la curva de TG del ácido sulfámico. Cabe señalar que las pérdidas de masa de estos compuestos podrían deberse tanto a la evaporación (vapor formado por moléculas de la misma naturaleza) como a la descomposición térmica (nuevas especies volátiles formadas).

La descomposición térmica de la tiourea da lugar a la formación de disulfuro de carbono, ácido isotiocianico y amoníaco¹¹². En la descomposición del tiosulfato de amonio se dan dos etapas: formación de sulfato de amonio a temperaturas mayores de 150 °C, seguida de la formación de amoníaco, nitrógeno, óxidos de azufre y agua cuando se alcanzan temperaturas más altas (~290 °C)¹¹³. Los productos de la descomposición térmica del ácido sulfámico son los mismos que los de la descomposición del tiosulfato de amonio. Se considera que el amoníaco formado puede reaccionar con el CuCl_2 impidiendo así la formación de compuestos organoclorados^{114, 115}.

Con el fin de estudiar el efecto de los compuestos inhibidores sobre la reactividad del material carbonoso, las cenizas volantes modelo se impregnan con ácido sulfámico, tiourea o tiosulfato de amonio y a continuación, se realizan experimentos termogravimétricos en presencia de oxígeno ($N_2:O_2$ 4:1) a tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min), empleando 100 mL/min de caudal de gas portador.

La adición de $CuCl_2$ al material carbonoso acelera la descomposición oxidativa del carbón, es decir la curva de TG de las cenizas volantes modelo se da a temperaturas más bajas que la curva de TG del carbón activo, lo que indica que el ion cobre (II) y el halógeno producen un cambio de reactividad del material carbonoso⁷⁸ y la formación de compuestos volátiles clorados.

Sorprendentemente, cuando se añaden los compuestos inhibidores a las cenizas volantes modelo, la descomposición térmica se acelera aún más, es decir, las curvas de TG se encuentran a temperaturas más bajas. Las muestras que contienen tiourea o tiosulfato amónico presentan curvas de TG similares, desplazándose dichas curvas unos 100 °C hacia la izquierda respecto a las de las cenizas modelo. Sin embargo, el ácido sulfámico tiene un efecto menos significativo, acelerando menos la descomposición térmica (~80 °C). Estos resultados concuerdan con los resultados de la descomposición de los compuestos inhibidores puros, ya que la tiourea y el tiosulfato amónico se descomponen a temperaturas inferiores que el ácido sulfámico.

Si se produjera el envenenamiento del catalizador y por consiguiente el bloqueo del proceso de cloración, las curvas de TG de las muestras que contienen compuestos inhibidores deberían encontrarse a temperaturas más altas que la curva de las cenizas volantes modelo. Sin embargo, esto no sucede así, por tanto, se puede concluir que existe algún tipo de reacción entre el material carbonoso y el azufre o nitrógeno presente en los compuestos inhibidores, que permite que se elimine el cloro e inhibe la formación de compuestos volátiles clorados.

Además, en este trabajo, se propone un modelo cinético para cada una de las muestras, que describe su descomposición oxidativa, dado que la obtención de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica es esencial para el diseño de reactores.

La optimización se realiza por integración de las ecuaciones planteadas en el modelo cinético utilizando el método de Runge-Kutta. El cálculo se realiza optimizando los valores de energía de activación (E_a), orden de reacción (n) y factor preexponencial (k_0). Para simplificar la optimización, se consideran iguales los valores de E_a y n para las distintas muestras dejando libre el valor del k_0 . Cabe destacar que los experimentos realizados a diferentes velocidades de calefacción se correlacionan simultáneamente para obtener un único conjunto de parámetros cinéticos, obteniendo así un ajuste satisfactorio que permite describir el comportamiento de cada muestra.

A medida que se acelera la descomposición térmica de la muestra, los valores de k_0 aumentan progresivamente. Así, el valor de k_0 obtenido para el carbón activo es menor que el obtenido para las cenizas volantes modelo, y éste a su vez es menor que el valor obtenido cuando las cenizas volantes modelo están impregnadas con ácido sulfámico, tiourea y tiosulfato amónico. Este parámetro puede estar estrechamente relacionado con el número de sitios activos de la matriz carbonosa.

Con el objetivo de tener mayor información sobre el mecanismo de descomposición de las muestras, se realizan experimentos de termogravimetría acoplada con espectrometría de masas (TG-MS) a 20 °C/min con un caudal de helio de 100 mL/min. Se observa que durante la descomposición térmica de las cenizas volantes modelo impregnadas con compuestos inhibidores se emite principalmente HCN, HNCO, H₂S y SO_x, lo que confirma la posible reacción entre la matriz carbonosa y los compuestos inhibidores que impide la posterior formación de compuestos volátiles clorados.



4. TRABAJOS PUBLICADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





ARTÍCULO I:

Decomposition kinetics of materials combining biomass and electronic waste.

CONESA, J.A.; **SOLER, A.**

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, volume 128, pages 225-233.

Acceso al artículo en línea:

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5900-1>

Decomposition kinetics of materials combining biomass and electronic waste

La generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, así como la gestión de este tipo de residuos se ha convertido en un problema para la sociedad actual, ya que la mayor parte de estos residuos son eliminados mediante incineración o por disposición en vertederos, técnicas que no implican procesos de descontaminación ni de recuperación de materiales, y que pueden suponer graves riesgos medioambientales.

En este trabajo se realiza un estudio termogravimétrico en atmósfera inerte (nitrógeno) y dos atmósferas oxidantes ($N_2:O_2$ 9:1 y $N_2:O_2$ 4:1) de dos mezclas que combinan serrín y cable libre de halógenos (20 y 50 % en peso de cable) y dos mezclas que combinan serrín y placas de circuito impreso (20 y 50 % en peso de placas), empleando tres velocidades de calentamiento diferentes (5, 10 y 20 °C/min). También, se lleva a cabo el análisis termogravimétrico de cada uno de los materiales de partida.

Se proponen tres modelos cinéticos para cada material de partida, uno para la pirólisis, otro para la gasificación y otro para la combustión. La descomposición del serrín es modelada considerando que ocurren tres reacciones independientes de primer orden. Sin embargo, la descomposición de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos es modelada empleando una cinética de orden n .

Para estudiar el efecto de interacción entre el serrín y los diferentes residuos, se comparan las curvas termogravimétricas experimentales con las curvas obtenidas a partir de la suma ponderada de las curvas calculadas usando los parámetros cinéticos de los materiales por separado. En condiciones pirolíticas, se obtienen curvas simuladas muy similares a las curvas experimentales. Sin embargo, en presencia de oxígeno, las curvas calculadas difieren de las experimentales. Este comportamiento indica una posible interacción entre los materiales en presencia de oxígeno, dando lugar a una descomposición más lenta. Esta interacción es más evidente en las mezclas que combinan serrín y cable libre de halógenos que en las mezclas que combinan serrín y placas de circuito impreso.



ARTÍCULO II:

Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of materials combining biomass and e-waste.

SOLER, A.; CONESA, J.A.; IÑIGUEZ, M.E.; ORTUÑO, N.

Science of the Total Environment, 2018, volume 622-623, pages 1258-1264.

Acceso al artículo en línea:

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.068>

Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of materials combining biomass and e-waste

Los tratamientos térmicos (combustión y pirólisis) son considerados importantes fuentes de emisiones de gases contaminantes como dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, dióxido de azufre, policlorodibenzo-*p*-dioxinas y furanos (PCDD/F), etc.

En el presente trabajo se analizan las emisiones de la descomposición térmica de una mezcla que combina serrín y cable libre de halógenos (20 % en peso de cable) y otra mezcla que combina serrín y placas de circuito impreso (20 % en peso de placas), así como del serrín. Para ello, se llevan a cabo experimentos en condiciones pirolíticas (nitrógeno) y oxidativas (aire sintético) a 850 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio.

Se muestran los resultados relativos a la generación de óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), clorobenzenos (ClBz), clorofenoles (ClPh), bromofenoles (BrPh) y PCDD/Fs. En base a estos resultados, los óxidos de carbono son los productos gaseosos más emitidos durante la descomposición térmica tanto en condiciones pirolíticas como en condiciones oxidativas. La cantidad de óxidos de carbono emitida aumenta a medida que la proporción de oxígeno en la atmósfera aumenta, así como la cantidad de dióxido de carbono emitido. La cantidad de hidrocarburos ligeros emitida es mayor en condiciones pirolíticas, siendo metano y etileno los compuestos más abundantes. La presencia de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos reduce la cantidad de hidrocarburos ligeros emitida en condiciones pirolíticas, pero no en presencia de oxígeno. La formación de PAHs, ClBzs, ClPhs, BrPhs y PCDD/Fs es máxima en condiciones pirolíticas para todas las muestras, ya que la presencia de oxígeno en la atmósfera da lugar a la destrucción de la mayoría de estos compuestos. Los PAHs más abundantes son naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno. En cuanto al perfil de congéneres de BrPhs, el 2-bromofenol, 2,6- y 2,4-dibromofenol son los compuestos mayoritarios emitidos, obteniendo sus máximos en la pirólisis de la mezcla que combina serrín y placas de circuito impreso.



ARTÍCULO III:

Emissions of brominated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of E-waste debrominated in subcritical water.

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N.

Chemosphere, 2017, volume 186, pages 167-176.

Acceso al artículo en línea:

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.14>

Emissions of brominated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of E-waste debrominated in subcritical water

Se lleva a cabo el pretratamiento de placas de circuito impreso con agua subcrítica con el objetivo de eliminar el bromo presente en el polímero y evitar así la formación de posibles contaminantes bromados en su posterior tratamiento térmico.

Los experimentos de desbromación se realizan en un reactor discontinuo de tanque agitado a tres temperaturas diferentes (225, 250 y 275 °C) manteniendo una relación sólido:líquido (S/L) igual a 1:5 g/mL durante 180 minutos.

Los resultados obtenidos indican que la eficiencia del proceso aumenta con la temperatura de operación, eliminando el 18.5 % del bromo presente en la muestra de partida durante la desbromación a 225 °C, el 39.6 % del bromo a 250 °C y 63.6 % del bromo a 275 °C.

Se estudia también la descomposición térmica de las placas de circuito impreso, así como la descomposición de los residuos sólidos desbromados mediante termogravimetría. Los experimentos termogravimétricos se realizan en atmósfera inerte (nitrógeno) como en atmósfera oxidante (aire sintético), empleando tres velocidades de calentamiento diferentes (5, 10 y 20 °C/min).

Con el objetivo de analizar la emisión de contaminantes generados en la pirólisis de los residuos desbromados, se realizan experimentos en atmósfera inerte a 850 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio, obteniendo que más del 99 % del bromo presente en las placas de circuito impreso se emite en forma de HBr y Br₂. La cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y bromofenoles (BrPh) emitida disminuye a medida que el material ha sido sometido a una desbromación más severa (mayores temperaturas). El naftaleno es el PAH más abundante y el 2-monobromofenol es el BrPh mayoritario.



ARTÍCULO IV:

Application of subcritical water to dechlorinate polyvinyl chloride electric wires.

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N.

Energies, 2018, volume 11, page 2612.

Acceso al artículo en línea:

DOI: <https://doi.org/10.3390/en11102612>

Application of subcritical water to dechlorinate polyvinyl chloride electric wires

Los cables eléctricos se componen de un conductor (Cu o Al) recubierto de un material aislante, que puede ser de cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), caucho, etc. Cuando se trata de PVC, el tratamiento térmico se convierte en un proceso de recuperación de energía muy problemático, dado que puede llegar a emitir grandes cantidades de contaminantes como compuestos clorados.

Una solución al problema es el desarrollo de métodos de reducción del cloro presente en esta matriz polimérica. Por ello, en este trabajo, se lleva a cabo la descloración de cables eléctricos de PVC utilizando agua subcrítica.

La descloración a 200 °C es prácticamente nula, mientras que la descloración a 300 °C alcanza un máximo del 95.96 %. Como era de esperar, el proceso de descloración con agua subcrítica es más eficaz a medida que aumenta la temperatura de operación del mismo.

Se realiza un estudio termogravimétrico de los residuos sólidos desclorados en atmósfera inerte (nitrógeno) y atmósfera oxidante (aire sintético), empleando tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min).

Con el fin de estudiar la emisión de contaminantes clorados, se llevan a cabo experimentos de pirólisis a 850 °C de los residuos desclorados y del cable de PVC original en un reactor horizontal a escala de laboratorio.

Las emisiones de cloro inorgánico ($\text{HCl} + \text{Cl}_2$) disminuyen un 4.0, 81.9 y 92.4 % cuando el material es sometido a un proceso de descloración a 200, 250 y 300 °C.

La formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) aumenta a medida que el material ha sido sometido a una descloración más severa (mayores temperaturas). Sin embargo, la formación de clorobencenos (ClBz) y clorofenoles (ClPh) disminuyen a medida que aumenta la temperatura del proceso de descloración. El monoclorobenceno y los monoclorofenoles (3-+4-) son los principales compuestos clorados emitidos.



ARTÍCULO V:

Inhibiting fly ash reactivity by adding N- and S- containing compounds.

SOLER, A.; CONESA, J.A.; ORTUÑO, N.

Chemosphere, 2018, volume 211, pages 294-301.

Acceso al artículo en línea:

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.177>

Inhibiting fly ash reactivity by adding N- and S- containing compounds

La inhibición química resulta ser el método más prometedor para suprimir la formación de compuestos clorados en los tratamientos térmicos. Por esta razón, en este trabajo se estudia el efecto de inhibición de tres compuestos sulfurados y nitrogenados (ácido sulfámico, tiourea y tiosulfato de amonio) sobre la reactividad de las cenizas volantes modelo (carbón activo + 50 % en peso de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pirolizada a 700 °C y lavada) en termobalanza. Se realizan experimentos desde temperatura ambiente hasta 950 °C empleando tres velocidades de calefacción diferentes (5, 10 y 20 °C/min).

La adición de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al carbón activo acelera su descomposición en presencia de oxígeno, lo que indica que el ion cobre (II) y el halógeno producen un cambio en la reactividad del material carbonoso. La adición de los compuestos inhibidores también acelera aún más la descomposición oxidativa de la muestra. El ácido sulfámico acelera la descomposición en menor medida que la tiourea y el tiosulfato de amonio, que presentan curvas termogravimétricas muy similares. Por tanto, se puede concluir que esta aceleración de la descomposición puede ser causada por algún tipo de reacción entre el material carbonoso y el azufre o nitrógeno presente en los compuestos inhibidores.

La formación de compuestos orgánicos sulfurados y nitrogenados durante los experimentos de termogravimetría acoplada con espectrometría de masas (TG-MS) confirma la posible reacción entre la matriz carbonosa y los compuestos inhibidores.

Por último, un modelo cinético fundamentado en una sola reacción de orden 0.6 correlaciona satisfactoriamente todas las velocidades de calefacción empleadas en presencia de oxígeno.



5. CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. CONCLUSIONES

Considerando los resultados expuestos anteriormente, a continuación, se destacan las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral.

5.1. Estudio de la descomposición térmica de materiales que combinan biomasa y residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).

Análisis termogravimétrico y cinético:

- ❖ Se han propuestos cuatro modelos pseudomecanísticos para la descomposición térmica del serrín, placas de circuito impreso, cubierta y aislante del cable libre de halógenos. Un único conjunto de parámetros cinéticos es capaz de describir satisfactoriamente el comportamiento de cada material para las distintas condiciones de operación.
- ❖ El serrín se descompone por medio de tres reacciones consecutivas, que corresponde la primera a la descomposición de la hemicelulosa, la segunda a la descomposición de la celulosa y la tercera a la volatilización de la lignina.
- ❖ Las placas de circuito impreso siguen un modelo de descomposición que consta dos reacciones en atmósfera inerte. Sin embargo, dicho modelo consta de tres reacciones para la descomposición térmica en atmósfera oxidante, correspondiendo la primera a una reacción pirolítica y las otras dos a reacciones de oxidación del producto pirolítico obtenido.
- ❖ La descomposición térmica de la cubierta y el aislante del cable libre de halógenos implica dos reacciones y una sola reacción, respectivamente.
- ❖ En condiciones pirolíticas las curvas de TG de las mezclas, obtenidas como la suma ponderada de las curvas de TG calculadas de los materiales utilizando los parámetros cinéticos obtenidos, son muy similares a las curvas experimentales. Por tanto, no existe interacción entre los materiales durante la descomposición térmica en atmósfera inerte.

- ❖ En presencia de oxígeno las curvas de TG calculadas de las mezclas no coinciden con las curvas experimentales, lo que implica una interacción entre los materiales. Dicha interacción no es tan evidente en las mezclas que combinan biomasa y placas de circuito impreso como en las mezclas que combinan biomasa y cable libre de halógenos.

Análisis de contaminantes:

- ❖ Los óxidos de carbono son los principales productos gaseosos emitidos en la pirólisis y combustión de las mezclas que combinan serrín y RAEE.
- ❖ El metano y etileno son los hidrocarburos ligeros mayoritarios, mostrando los mayores rendimientos en condiciones pirolíticas. La presencia de RAEE reduce la cantidad total de hidrocarburos ligeros emitida en condiciones pirolíticas. Sin embargo, en presencia de oxígeno, la emisión de hidrocarburos ligeros es mayor para las mezclas que combinan serrín y RAEE.
- ❖ Las máximas emisiones de los 16 PAHs prioritarios se obtienen en pirólisis, siendo los PAHs más abundantes el naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno.
- ❖ La cantidad total de PAHs emitida se reduce en presencia de cable libre de halógenos, pero no en presencia de placas de circuito impreso.
- ❖ Se obtienen bajos niveles de CIBzs y ClPhs, mostrando los mayores rendimientos en condiciones pirolíticas.
- ❖ La máxima emisión de BrPhs se da al pirolizar la mezcla que contiene serrín y placas de circuito impreso, ya que dichas placas tienen un alto contenido en bromo. Los compuestos mayoritarios son 2-BrPh, 2,6- y 2,4- BrPh.
- ❖ La emisión de PCDD/Fs es prácticamente indetectable en todas las condiciones estudiadas, ya que estos compuestos se destruyen a altas temperaturas (~850 °C).

5.2. Evaluación de la eficacia del pretratamiento de RAEE con agua a alta presión y/o temperatura para evitar la formación de contaminantes en posteriores procesos térmicos.

Pretratamiento de desbromación:

- ❖ La eficiencia del proceso de desbromación aumenta a medida que aumenta la temperatura de operación del proceso.
- ❖ Se obtiene una desbromación máxima del 63.6 % cuando el proceso se desarrolla a 275 °C.
- ❖ Respecto al estudio termogravimétrico, la pérdida de masa total de los residuos desbromados disminuye a medida que la temperatura del proceso de desbromación aumenta, dado que se obtiene un material mucho más degradado tras el pretratamiento.
- ❖ Más del 99 % del bromo contenido en las placas de circuito impreso se emite en forma de HBr y Br₂ durante la pirólisis a 850 °C, tanto para la muestra de partida como para los residuos desbromados.
- ❖ El residuo obtenido tras el proceso de desbromación a 275 °C emite un 60.8 % menos de bromo inorgánico en la pirólisis que las placas de circuito impreso originales.
- ❖ Las emisiones de los 16 PAHs prioritarios disminuyen a medida que el material ha sido sometido a un pretratamiento más severo, siendo los PAHs más abundantes el naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno.
- ❖ Dentro de los compuestos semivolátiles, el fenol, estireno y benzofurano son los obtenidos mayoritariamente en todos los experimentos.
- ❖ La emisión total de BrPhs disminuye a medida que aumenta la temperatura del proceso de desbromación al que han sido sometidas las placas de circuito impreso. El 2-BrPh fue el compuesto más abundante.

- ❖ Los resultados muestran que el pretratamiento con agua subcrítica puede reducir la emisión de contaminantes en posteriores procesos térmicos de este tipo de residuos.

Pretratamiento de descloración:

- ❖ La eficiencia del proceso de descloración aumenta al aumentar la temperatura de operación del mismo.
- ❖ El 95.96 % del contenido de cloro de cable de policloruro de vinilo (PVC) es eliminado cuando se somete al material a un proceso de descloración a 300 °C.
- ❖ Se obtienen residuos sólidos tras el pretratamiento con valores de poder calorífico similares al valor del carbón y coque. Por consiguiente, estos residuos pueden ser utilizados como combustible en altos hornos o materia prima para la producción de carbón activo.
- ❖ Respecto al estudio termogravimétrico, la curva de TG del cable de PVC presenta tres etapas de descomposición, al igual que el residuo sólido obtenido tras la descloración a 200 °C. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de operación disminuye el número de etapas presentes en la curva de TG. Por tanto, se obtiene un material mucho más degradado al aumentar la temperatura del proceso de descloración.
- ❖ La emisión de cloro inorgánico (HCl y Cl_2) disminuye cuando el material ha sido sometido a un proceso de descloración más severo (a mayor temperatura).
- ❖ El cloruro de hidrógeno es el principal producto gaseoso emitido en la pirólisis a 850 °C, excepto para el residuo sólido obtenido tras la descloración a 300 °C que es el naftaleno.
- ❖ La cantidad total de PAHs aumenta a medida que el material ha sido sometido a una descloración con mayor temperatura, siendo los compuestos mayoritarios el naftaleno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno.

- ❖ La emisión total de ClBzs disminuye a medida que aumenta la temperatura del proceso de descloración. Predominan los congéneres mono- y diclorados, concretamente los congéneres con cloro en las posiciones 1,2- y 1,4-.
- ❖ La emisión total de ClPhs también disminuye al aumentar la temperatura del proceso de descloración, llegando a emitir un 49.7 % menos que el cable de PVC original cuando el residuo sólido se obtiene del proceso de descloración a 300 °C. El 3- y 4-ClPh son los compuestos mayoritarios.
- ❖ Los resultados muestran que el pretratamiento con agua subcrítica puede reducir la emisión de contaminantes clorados en posteriores procesos térmicos de este tipo de residuos.

5.3. Estudio del mecanismo de inhibición de formación de novo de policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) en presencia de compuestos sulfurados y nitrogenados

- ❖ Las curvas de TG de los compuestos inhibidores utilizados (tiourea, tiosulfato de amonio y ácido sulfámico) se encuentran situadas en el rango de temperatura de 150-450 °C.
- ❖ Los compuestos inhibidores (tiourea, tiosulfato de amonio y ácido sulfámico) se descomponen para formar amoníaco, que es considerado el compuesto responsable de la posible inhibición^{112, 113}.
- ❖ La presencia de cloruro de cobre (II) acelera la descomposición del carbón activo en presencia de oxígeno, disminuyendo la temperatura de máxima velocidad de oxidación del carbón.
- ❖ La presencia de compuestos inhibidores acelera aún más la descomposición de las cenizas modelo (mezcla de carbón activo y CuCl₂).
- ❖ La descomposición térmica del material carbonoso se describe de manera satisfactoria mediante un modelo cinético de una reacción de orden 0.6.

- ❖ Se observa la formación principalmente de HCN, HNCO, H₂S y SO_x cuando se realizan experimentos de TG-MS.
- ❖ A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que existe una posible reacción entre la matriz carbonosa y el azufre y/o nitrógeno de los compuestos inhibidores que impide la formación de compuestos volátiles clorados durante el proceso de combustión.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



BIBLIOGRAFÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



BIBLIOGRAFÍA

1. BALDÉ, C. P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P., **2017**. *The Global E-waste Monitor – 2017*. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
2. COMISIÓN EUROPEA, **2012**. Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de julio de 2012 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *DOUE L 197* - 38.
3. ZHOU, H.; MENG, A.; LONG, Y.; LI, Q.; ZHANG, Y., **2015**. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration. *Waste Manage.* 36, (0), 106-118.
4. AKCIL, A.; ERUST, C.; GAHAN, C. S.; OZGUN, M.; SAHIN, M.; TUNCUK, A., **2015**. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Manage.* 45, (Supplement C), 258-271.
5. GUO, J.; JIANG, Y.; HU, X.; XU, Z., **2012**. Volatile organic compounds and metal leaching from composite products made from fiberglass-resin portion of printed circuit board waste. *Environ. Sci. Technol.* 46, (2), 1028-1034.
6. ESPAÑA, **2002**. Real Decreto 842/2002, de 2 de agosto, por el que se aprueba el Reglamento electrotécnico para baja tensión., *BOE 224, Sec. I, Pág. 33084 a 33086*.
7. ESPAÑA, **2015**. Real Decreto 110/2015, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. *BOE 45, Sec. I, Pág. 14211-14312*.
8. ESPAÑA, **2011**. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. *BOE 181, Sec I, Pág. 85650-85705*.
9. OWENS, C. V.; LAMBRIGHT, C.; BOBSEINE, K.; RYAN, B.; GRAY, L. E.; GULLETT, B. K.; WILSON, V. S., **2007**. Identification of Estrogenic Compounds Emitted from the Combustion of Computer Printed Circuit Boards in Electronic Waste. *Environ. Sci. Technol.* 41, (24), 8506-8511.

10. LEUNG, A. O. W.; DUZGOREN-AYDIN, N. S.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H., **2008**. Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southeast China. *Environ. Sci. Technol.* 42, (7), 2674-2680.
11. MINISTERIO DE AGRICULTURA PESCA Y ALIMENTACIÓN, **2018**. Aparatos eléctricos y electrónicos: ¿Qué materiales y componentes tienen los RAEE? <http://www.mapama.gob.es>
12. AGENCIA DE SUSTANCIAS TÓXICAS Y REGISTRO DE ENFERMEDADES, **2005**. Resumen de la salud pública Níquel. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf
13. COMISIÓN EUROPEA, **2003**. Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *DOUE L 37 19 - 23*.
14. COMISIÓN EUROPEA, **2003**. Directiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *DOUE L 37 24 - 38*.
15. ESPAÑA, **2005**. Real Decreto 208/2005, de 25 de febrero, sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos., *BOE 49, Pág. 7112 - 7121*.
16. COMISIÓN EUROPEA, **2011**. Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 8 de junio de 2011 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (RuSP). *DOUE L 174 - 88*.
17. ESPAÑA, **2013**. Real Decreto 219/2013, de 22 de marzo, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *BOE 71, Sec. I, Pág. 22935-22954*.
18. TSYDENOVA, O.; BENGTTSSON, M., **2009**. *Environmental and human health risks associated with the End-of-Life treatment of electrical and electronic equipment*. Institute for Global Environmental Strategies (IGES).
19. ACRR, **2003**. *La gestión de RAEE - Guía dirigida a autoridades locales y regionales*. Association of cities and regions for recycling (ACRR): Bruselas.

20. COMISIÓN EUROPEA, **2008**. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. *DOUE L 312* - 3.
21. COMUNIDAD DE MADRID, **2010**. Guía de valorización energética de residuos. <https://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/Guia-de-valorizacion-energetica-de-residuos-fenercom-2010.pdf>
22. COMISIÓN EUROPEA, **2000**. Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos. *DOCE n°L332*.
23. CONFEDERATION OF EUROPEAN WASTE-TO-ENERGY PLANTS, **2016**. Heating and lighting from waste. www.cewep.eu
24. COMISIÓN EUROPEA, **2010**. Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales. *DOUE-L-2010-82362*.
25. ZHOU, H.; MENG, A.; LONG, Y.; LI, Q.; ZHANG, Y., **2015**. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration. *Waste Manage.* 36, 106-118.
26. MANDER, J., **2013**. Integrated waste management of MSW across Europe. Waste to Energy as a professional route to treat residual waste. *Proceedings of the 2nd International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining, Houthalen-Helchteren, Belgium*.
27. HADI, P.; NING, C.; OUYANG, W.; XU, M.; LIN, C. S. K.; MCKAY, G., **2015**. Toward environmentally-benign utilization of nonmetallic fraction of waste printed circuit boards as modifier and precursor. *Waste Manage.* 35, (0), 236-246.
28. EUROSTAT, **2018**. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) by waste management operations. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
29. DAS, A.; VIDYADHAR, A.; MEHROTRA, S. P., **2009**. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recy.* 53, (8), 464-469.
30. GOOSEY, M.; KELLNER, R., **2003**. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World* 29, (3), 33-37.

31. GUO, J.; GUO, J.; XU, Z., **2009**. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *J. Hazard. Mater.* 168, (2-3), 567-590.
32. CHIEN, Y. C.; PAUL WANG, H.; LIN, K. S.; HUANG, Y. J.; YANG, Y. W., **2000**. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. *Chemosphere* 40, (4), 383-387.
33. SAKAI, S. I.; WATANABE, J.; HONDA, Y.; TAKATSUKI, H.; AOKI, I.; FUTAMATSU, M.; SHIOZAKI, K., **2001**. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, (5-7), 519-531.
34. ZHOU, X.; GUO, J.; LIN, K.; HUANG, K.; DENG, J., **2013**. Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 246-247, 96-102.
35. AECOSAN, **2015**. Preguntas y Respuestas sobre BFRs. http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgos/Ficha_FAQs_PFOS_PFOA.pdf
36. CHRISTENSEN, J. H.; PLATZ, J., **2001**. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark. *J. Environ. Monit.* 3, (5), 543-547.
37. WHO, **1997**. Environmental health criteria 192: Flame retardants - A general introduction. *WHO report number, Geneva, Switzerland*.
38. AESAN, **2012**. BFR (Retardantes de llama bromados). http://aesan.msssi.gob.es/AESAN/web/cadena_alimentaria/subdetalle/org_bfr.shtml
39. WHO, W. H. O., **1995**. Environmental health criteria 172: Tetrabromobisphenol A and derivatives. *Geneva, Switzerland*.
40. COVACI, A.; VOORSPOELS, S.; ABDALLAH, M. A.-E.; GEENS, T.; HARRAD, S.; LAW, R. J., **2009**. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives. *J. Chromatogr. A* 1216, (3), 346-363.

41. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, **1995**. Environmental Health Criteria 172: Tetrabromobisphenol A and derivatives. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc172.htm
42. BARRERA, J.; CASTRO, J.; GAVILÁN, A., **2007**. Los retardantes de flama polibromados ¿nuevas sustancias de prioridad ambiental? <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/438/cap4.html>
43. BARONTINI, F.; COZZANI, V., **2006**. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 77, (1), 41-55.
44. GRAUSE, G.; FURUSAWA, M.; OKUWAKI, A.; YOSHIOKA, T., **2008**. Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere* 71, (5), 872-878.
45. ORTUÑO, N.; CONESA, J. A.; MOLTÓ, J.; FONT, R., **2014**. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. *Sci. Total Environ.* 499, (0), 27-35.
46. COMISIÓN EUROPEA, **2008**. Comunicación de la Comisión sobre los resultados de la evaluación del riesgo y la estrategia de limitación de éste en relación con las sustancias siguientes: cromato de sodio, dicromato de sodio y 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropilidendifenol (tetrabromobisfenol A). *DOUE C 152/02 11-20*.
47. HAGSTROM, B.; HAMPTON, R. N.; HELMESJO, B.; HJERTBERG, T., **2006**. Disposal of cables at the "end of life"; some of the environmental considerations. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 22, (2), 21-30.
48. CONESA, J. A.; EGEA, S.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N.; FONT, R., **2013**. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants. *Chemosphere* 91, (2), 118-123.
49. ARACIL, I.; FONT, R.; CONESA, J. A., **2005**. Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74, (1-2), 465-478.

50. HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.; CHEMISTRY, R. S. O., **1994**. Waste Incineration and the Environment. Royal Society of Chemistry.
51. COMISIÓN EUROPEA, **2014**. 2014/955/UE: Decisión de la Comisión, de 18 de diciembre de 2014, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE, sobre la lista de residuos, de conformidad con la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Texto pertinente a efectos del EEE. *DOUE L 370-44*, Pág. 44-86.
52. ATAL, A.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J.; DUNAYEVSKIY, Y.; VOUIROS, P., **1997**. On the survivability and pyrosynthesis of PAH during combustion of pulverized coal and tire crumb. *Combust. Flame 110*, (4), 462-478.
53. US EPA, **1998**. Handbook for air toxic emission inventory development. Volume I: Stationary sources. *EPA-454/B-98-002*,
54. COMISIÓN EUROPEA, **2004**. Reglamento (CE) nº 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 29 de abril de 2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE. *850/2004, DOUE L 158 7-49*.
55. COMISIÓN EUROPEA, **2004**. Corrección de errores del Reglamento (CE) nº 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CEE. *850/2004, DOUE L 229 5-22*.
56. IARC, **1983**. Environmental and Experimental Data. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human 32*.
57. IARC, **2010**. Some non-heterocyclic PAHs and related industrial exposures. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human Air Pollution 92*.
58. COLLINS, J. F.; BROWN, J. P.; ALEXEEFF, G. V.; SALMON, A. G., **1998**. Potency Equivalency Factors for Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives. *Regul. Toxicol. Pharm.* 28, (1), 45-54.
59. DELGADO-SABORIT, J. M.; AQUILINA, N.; BAKER, S.; HARRAD, S.; MEDDINGS, C.; HARRISON, R. M., **2010**. Determination of atmospheric particulate-phase

polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples. *Analytical Methods* 2, (3), 231-242.

60. HARRISON RM, D.-S. J., BAKER SJ, AQUILINA N, MEDDINGS C, HARRAD S, MATTHEWS I, VARDOULAKIS S, ANDERSON HR, **2009**. Measurement and modeling of exposure to selected air toxics for health effects studies and verification by biomarkers. *Res Rep Health Eff Inst.* 143, 3-96; discussion 97-100.

61. KREWSKI, D.; THORSLUND, T.; WITHEY, J., **1989**. Carcinogenic Risk Assessment of Complex Mixtures. *Toxicology and Industrial Health* 5, (5), 851-867.

62. RUGEN, P. J.; STERN, C. D.; LAMM, S. H., **1989**. Comparative carcinogenicity of the PAHs as a basis for acceptable exposure levels (AELs) in drinking water. *Regul. Toxicol. Pharm.* 9, (3), 273-283.

63. THORSLUND, T. W.; BROWN, C.; CHARNLEY, G., **1987**. Biologically Motivated Cancer Risk Models. *Risk Analysis* 7, (1), 109-119.

64. NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K., **1992**. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharm.* 16, (3), 290-300.

65. WHO, W. H. O., **1989**. Environmental health criteria 88: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Geneva, Switzerland*.

66. WHO, W. H. O., **2010**. Dioxins and their effects on human health. Fact sheet N°225. *Fact sheet N°225 Geneva, Switzerland*.

67. ABAD, E.; RIVERA, J., **2002**. Dioxinas en los tratamientos térmicos de residuos. *Ingeniería química* 34, (386), 204-208.

68. GONZÁLEZ, M. N.; OROZCO, C.; PÉREZ, A.; ALFAYATE, J. M.; RODRÍGUEZ, F. J., **2004**. Contaminación ambiental: una visión desde la química. Editorial Paraninfo ed.

69. UNEP, **1999**. *Dioxin and Furan inventories - National and regional emissions of PCDD/PCDF*. UNEP Chemicals: Geneva, Switzerland.

70. MOPTMA, **1996**. *Dioxinas y Furanos. Problemática ambiental y metodología analítica*. Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental.
71. FABRELLAS, B.; RUIZ, M. L.; MARTÍNEZ, M. Á.; DE LA TORRE, A., **2005**. The Spanish dioxin inventory: Evaluation of dioxin and furan emissions generated in the Spanish cement sector during 2003-2004 period. The influence of the alternative fuels use. *Cemento-Hormigon* 76, 60-69.
72. OLIE, K.; VERMEULEN, P. L.; HUTZINGER, O., **1977**. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands. *Chemosphere* 6, (8), 455-459.
73. AMORÓS, F.; MORE, T.; MUÑOZ, N.; POLO, V.; CONESA, J. A., **2002**. Formación de dioxinas en procesos de combustión. *Ingeniería Química* 391, 172-181.
74. STANMORE, B. R., **2004**. The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame* 136, (3), 398-427.
75. SIDHU, S. S.; MAQSUD, L.; DELLINGER, B.; MASCOLO, G., **1995**. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. *Combust. Flame* 100, (1), 11-20.
76. TAYLOR, P. H.; WEHRMEIER, A.; SIDHU, S. S.; LENOIR, D.; SCHRAMM, K. W.; KETTRUP, A., **2000**. Copper-catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylene. *Chemosphere* 40, (12), 1297-1303.
77. MÄTZING, H., **2001**. A simple kinetic model of PCDD/F formation by de novo synthesis. *Chemosphere* 44, (6), 1497-1503.
78. CONESA, J. A.; FULLANA, A.; FONT, R., **2002**. De novo-synthesis of PCDD/Fs by thermogravimetry. *Environ. Sci. Technol.* 36, 263-269.
79. WHO, W. H. O., **2000**. Air quality guidelines for Europe. 2nd edition 5.11. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Geneva, Switzerland*.

80. NATO/CCMS, **1988**. *Scientific basis for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds*. North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS): Report No. 178.

81. NATO/CCMS, **1988**. *International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds*. North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS): Report No. 176.

82. VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.; BOSVELD, A. T.; BRUNSTROM, B.; COOK, P.; FEELEY, M.; GIESY, J. P.; HANBERG, A.; HASEGAWA, R.; KENNEDY, S. W.; KUBIAK, T.; LARSEN, J. C.; VAN LEEUWEN, F. X.; LIEM, A. K.; NOLT, C.; PETERSON, R. E.; POELLINGER, L.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TILLITT, D.; TYSKLIND, M.; YOUNES, M.; WAERN, F.; ZACHAREWSKI, T., **1998**. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, (12), 775-92.

83. VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L. S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R. E., **2006**. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93, (2), 223-241.

84. US EPA, **1994**. Method 5050. Bomb preparation method for solid waste. *SW-846, Washington, D.C.*

85. US EPA, **2000**. Method 9056A. Determination of inorganic anions by ion chromatography. *SW-846, Washington, D.C.*

86. GRØNLI, M.; ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G., **1999**. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, (6), 2238-2244.

87. XING, M.; ZHANG, F. S., **2013**. Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments. *Chem. Eng. J.* 219, 131-136.
88. US EPA, **1994**. Method 26. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources. Non-isokinetic method. *SW-846, Washington, D.C.*
89. CONESA, J. A., **2000**. Curso básico de análisis térmico. Editorial Club Universitario: Alicante, p 110.
90. MARTÍN-GULLÓN, I.; GÓMEZ-RICO, M. F.; FULLANA, A.; FONT, R., **2003**. Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 68-69, 645-655.
91. US EPA, **2007**. Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS. *SW-846, Washington, D.C.*
92. US EPA, **2000**. Method 3545A. Pressurized fluid extraction (PFE). *SW-846, Washington, D.C.*
93. PREUD'HOMME, H.; POTIN-GAUTIER, M., **2003**. Optimization of accelerated solvent extraction for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and benzo-p-furans in mineral and environmental matrixes using experimental designs. *Anal. Chem.* 75, (22), 6109-6118.
94. US EPA, **1994**. Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. *SW-846, Washington, D.C.*
95. FOCANT, J.-F.; DE PAUW, E., **2002**. Fast automated extraction and clean-up of biological fluids for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls analysis. *J. Chromatogr. B* 776, (2), 199-212.
96. ABAD, E.; SAULÓ, J.; CAIXACH, J.; RIVERA, J., **2000**. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 893, (2), 383-391.
97. ELJARRAT, E.; SAULÓ, J.; MONJONELL, A.; CAIXACH, J.; RIVERA, J., **2001**. Evaluation of an automated clean-up system for the isotope-dilution high-resolution mass

spectrometric analysis of PCB, PCDD, and PCDF in food. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 371, (7), 983-988.

98. PIRARD, C.; FOCANT, J.-F.; DE PAUW, E., **2002**. An improved clean-up strategy for simultaneous analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), and polychlorinated biphenyls (PCB) in fatty food samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372, (2), 373-381.

99. MARTÍNEZ, K.; RIVERA-AUSTRUI, J.; ADRADOS, M. A.; ABALOS, M.; LLERENA, J. J.; VAN BAVEL, B.; RIVERA, J.; ABAD, E., **2009**. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *J. Chromatogr. A* 1216, (31), 5888-5894.

100. SCHWARZER, S.; DE BONO, A.; GIULIANI, G.; KLUSER, S.; PEDUZZI, P., **2005**. E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use.

101. CONESA, J. A.; FONT, R.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLÓN, I.; ARACIL, I.; GÁLVEZ, A.; MOLTÓ, J.; GÓMEZ-RICO, M. F., **2009**. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84, (1), 95-102.

102. CONESA, J. A.; FULLANA, A.; FONT, R., **2000**. Tire pyrolysis: Evolution of volatile and semivolatile compounds. *Energ. Fuel.* 14, (2), 409-418.

103. ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; CONESA, J. A.; FONT, R., **2014**. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures. *Environ. Pollut.* 191, (0), 31-37.

104. SAEED, A.; DLUGOGORSKI, B. Z.; ALTARAWNEH, M., **2016**. Formation of PBDD/F precursors in gas-phase decomposition of tetrabromobisphenol A (TBBA). *Organohalogen Compd.* 78, 672-676.

105. SHEIH, S. W.; TSAI, M. S., **2000**. Hot water separation process for copper and insulating material recovery from electric cable waste. *Waste Manage. Res.* 18, (5), 478-484.

106. BUEKENS, A.; YANG, J., **2014**. Recycling of WEEE plastics: a review. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 16, (3), 415-434.

107. JEDYNSKA, A.; HOEK, G.; EEFTENS, M.; CYRYS, J.; KEUKEN, M.; AMPE, C.; BEELEN, R.; CESARONI, G.; FORASTIERE, F.; CIRACH, M.; DE HOOGH, K.; DE NAZELLE, A.; MADSEN, C.; DECLERCQ, C.; ERIKSEN, K. T.; KATSOUYANNI, K.; AKHLAGHI, H. M.; LANKI, T.; MELIEFSTE, K.; NIEUWENHUIJSEN, M.; OLDENWENING, M.; PENNANEN, A.; RAASCHOU-NIELSEN, O.; BRUNEKREEF, B.; KOOTER, I. M., **2014**. Spatial variations of PAH, hopanes/steranes and EC/OC concentrations within and between European study areas. *Atmos. Environ.* 87, (Supplement C), 239-248.
108. RICKETTS, B.; HOTCHKISS, R.; LIVINGSTON, B.; HALL, M., **2002**. Technology Status Review of waste/Biomass Co-Gasification with coal.
109. BAKER, J. I.; HITES, R. A., **2000**. Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation. *Environ. Sci. Technol.* 34, (14), 2879-2886.
110. STIEGLITZ, L.; ZWICK, G.; BECK, J.; ROTH, W.; VOGG, H., **1989**. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 18, (1), 1219-1226.
111. RUOKOJÄRVI, P.; ASIKAINEN, A.; RUUSKANEN, J.; TUPPURAINEN, K.; MUELLER, C.; KILPINEN, P.; YLI-KETURI, N., **2001**. Urea as a PCDD/F inhibitor in municipal waste incineration. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51, (3), 422-431.
112. WANG, S.; GAO, Q.; WANG, J., **2005**. Thermodynamic analysis of decomposition of thiourea and thiourea oxides. *J. Phys. Chem. B* 109, (36), 17281-17289.
113. LIU KE-WEI, C. T.-L., **2002**. Studies on the thermal decomposition of ammonium sulfate. *Chemical Research and Application (in Chinese)* 14 (6).
114. FUJIMORI, T.; NAKAMURA, M.; TAKAOKA, M.; SHIOTA, K.; KITAJIMA, Y., **2016**. Synergetic inhibition of thermochemical formation of chlorinated aromatics by sulfur and nitrogen derived from thiourea: Multielement characterizations. *J. Hazard. Mater.* 311, (Supplement C), 43-50.
115. FU, J.-Y.; LI, X.-D.; CHEN, T.; LIN, X.-Q.; BUEKENS, A.; LU, S.-Y.; YAN, J.-H.; CEN, K.-F., **2015**. PCDD/Fs' suppression by sulfur-amine/ammonium compounds. *Chemosphere* 123, (Supplement C), 9-16.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante